

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19)世界知的所有権機関
国際事務局(43)国際公開日
2003年8月28日 (28.08.2003)

PCT

(10)国際公開番号
WO 03/070381 A1

(51)国際特許分類7:

B05B 5/035, 5/08, B41J 2/01

(71)出願人(米国を除く全ての指定国について):独立行政法人産業技術総合研究所(NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY)[JP/JP];〒100-8921 東京都千代田区霞が関一丁目3番1号 Tokyo (JP).

(21)国際出願番号:

PCT/JP03/01873

(22)国際出願日:

2003年2月20日 (20.02.2003)

(25)国際出願の言語:

日本語

(72)発明者;および

(26)国際公開の言語:

日本語

(75)発明者/出願人(米国についてのみ):村田和広(MURATA,Kazuhiro)[JP/JP];〒305-8568 茨城県つくば市梅園1-1-1 独立行政法人産業技術総合研究所つくば中央第2内 Ibaraki (JP).

(30)優先権データ:

特願2002-44299 2002年2月21日 (21.02.2002) JP

(74)代理人:飯田敏三(IIDA,Toshizo);〒105-0004 東京都港区新橋3丁目1番10号 石井ビル3階 Tokyo (JP).

特願2002-235680 2002年8月13日 (13.08.2002) JP

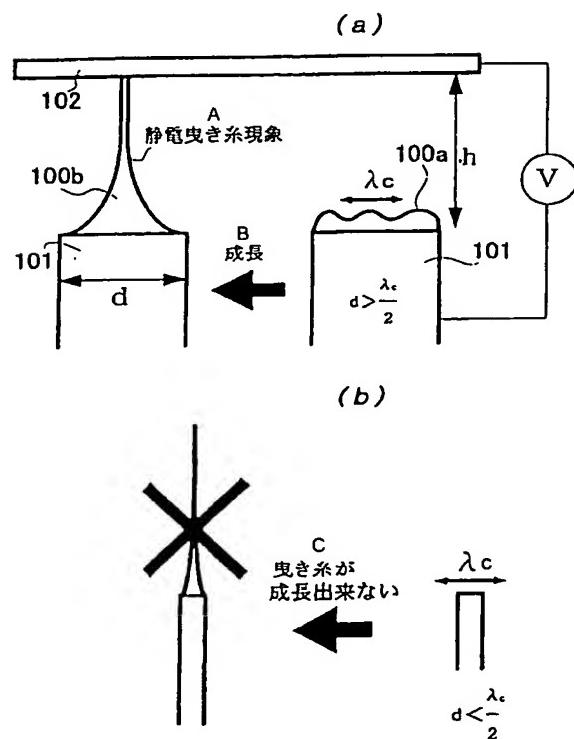
特願2002-278183 2002年9月24日 (24.09.2002) JP

特願2002-375161 2002年12月25日 (25.12.2002) JP

[続葉有]

(54)Title: ULTRA-SMALL DIAMETER FLUID JET DEVICE

(54)発明の名称:超微細流体ジェット装置



(57) Abstract: An ultra-small diameter fluid jet device having a base plate disposed close to the tip of a nozzle of ultra-small diameter to which a solution is fed, with a voltage of optional waveform being applied to the solution in the nozzle to thereby deliver liquid drops of ultra-small diameter to the base plate surface, wherein a nozzle is installed whose electric field strength in the vicinity of the tip of the nozzle that attends on the reduction of the nozzle diameter is sufficiently high as compared with the electric field acting between the nozzle and the base plate, the jet device utilizing the Maxwell stress and the electro-wetting effect and reducing the conductance as by the reduction of the nozzle diameter, increasing the ability of controlling the amount of delivery by voltage, and wherein the use of relaxation of evaporation by electrically charged liquid drops and acceleration of liquid drops by electric field exceedingly increases touchdown accuracy.

A...ELECTROSTATIC THREAD FORMING PHENOMON
B...GROWTH
C...THREAD FORMING CANNOT GROW

[続葉有]

WO 03/070381 A1

BEST AVAILABLE COPY



- (81) 指定国(国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
- 國際調査報告書
 - 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。
- (84) 指定国(広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドスノート」を参照。

(57) 要約:

溶液が供給される超微細径のノズルの先端に近接して基板を配設するとともに、前記ノズル内の溶液に任意波形電圧を印加することにより前記基板表面に超微細径の流体液滴を吐出する超微細流体ジェット装置であって、ノズルの小径化に伴うノズル先端近傍での電界強度が、ノズルと基板間に働く電場に比べて、十分に大きいノズルを備え、マクスウェル応力およびエレクトロウェッティング効果を利用するとともに、ノズルの小径化などによりコンダクタンスを低め、電圧による吐出量の制御性を増加させ、また、荷電液滴による蒸発の緩和と、電界による液滴の加速を用いることで、着弾精度を飛躍的に高める超微細流体ジェット装置。

明細書

超微細流体ジェット装置

5 技術分野

本発明は、超微細径の流体吐出孔近傍に電圧を印加して超微細な流体を基板に吐出させる超微細流体ジェット装置に関し、特に、ドット形成、金属微粒子による配線パターン形成、強誘電性セラミックスパターンニング形成あるいは導電性高分子配向形成などに利用できる超微細流体ジェット装置に関する。

背景技術

従来のインクジェット記録方式としては、超音波振動により、常時、インクを液滴状にノズルから加圧噴射させ、この飛翔インク滴を帯電させ、電場により偏向させることにより連続的に記録する連続方式（例えば、特公昭41-16973号公報参照）、適時にインク滴を飛翔させるドロップオンデマンド方式等として、インク吐出部と記録紙間に電位を印加し、静電力によりインク吐出口からインク滴を引き出して記録紙に付着させる静電吸引方式（例えば、特公昭36-13768号公報、特開2001-88306号公報参照）、ピエゾ変換方式あるいはバブルジェット（登録商標）方式（サーマル方式）等の熱変換方式（例えば、特公昭61-59911号公報参照）などが知られている。

また、従来のインクジェット装置の描画方式には走査線を用いて1枚の画像を表示するラスタスキャン方式が使われてきた。

しかしながら、上記した従来のインクジェット記録方式には以下の問題あった。

(1) 超微細液滴の吐出が困難

現在、実用化され広く用いられているインクジェット方式（ピエゾ方式や、サーマル方式）では、 1pl を下回るような微少量の液体の吐出は困難である。この理由は、ノズルが微細になるほど吐出に必要な圧力が大きくなるためである。

また、静電吸引方式では、例えば特公昭36-13768号公報に記載のノズル内径は 0.127mm であり、特開2001-88306号公報に記載のノズルの開口径は $50\sim2000\mu\text{m}$ 、好ましくは $100\sim1000\mu\text{m}$ とされており、 $50\mu\text{m}$ 以下の超微細液滴の吐出は不可能と考えられていた。

また、後に述べるように、静電吸引方式においては、微細液滴の実現のためには駆動電圧の制御に極度の精密さが要求された。

(2) 着弾精度の不足

ノズルから吐出した液滴に付与される運動エネルギーは、液滴半径の3乗に比例して小さくなる。このため、微細液滴は空気抵抗に耐えるほどの十分な運動エネルギーを確保できず、空気対流などにより、正確な着弾が期待出来ない。さらに、液滴が微細になるほど表面張力の効果が増すために、液滴の蒸気圧が高くなり蒸発量が激しくなる。このため微細液滴は、飛翔中の著しい質量の消失を招き、着弾時に液滴の形態を保つことすら難しいという事情があった。

以上のように液滴の微細化と着弾位置の高精度化は、相反する課題であり、両方を同時に実現することは困難であった。

この着弾位置精度の悪さは、印字画質を低下させるのみならず、
例えばインクジェット技術により導電性インクを用いて回路の配線
パターンを描画する際などには特に大きな問題となる。すなわち、
位置精度の悪さは所望の太さの配線が描画出来ないばかりか、断線
5 やショートを生ずることさえあり得る。

(3) 駆動電圧の低下が困難

前述した、ピエゾ方式やサーマル方式と異なる吐出方式である静
電吸引方式（例えば特公昭36-13768号公報）によるインク
ジェット技術を用いた場合、電場による運動エネルギーの付与が可
能であるが、1000Vを越える高電圧により駆動するために、装
置の小型化に限界があった。また、特開20001-88306号
10 公報に記載のものでは、1~7kVが好ましいと記載されているが、
その実施例では5kVとなっている。超微細液滴を吐出し、かつ高ス
ループットを実現させるためには、ヘッドのマルチ化、高密度化が
15 重要な要素となる。しかし、従来の静電吸引型インクジェット方式
の駆動電圧は、1000V以上と、非常に高いため各ノズル間での
電流のリークや、干渉が起こるなど小型化高密度化は難しく、駆動
電圧の低下が課題であった。また、1000Vを越えるような高電
圧のパワー半導体は一般的に高価で周波数応答性も低い。ここで、
20 駆動電圧とは、ノズル電極に引加する総印加電圧をいい、バイアス
電圧と信号電圧の総和である（本明細書においては、特に断らない
限り、総印加電圧を指す。）。従来技術として、バイアス電圧を高
くすることで、信号電圧を下げる事が行われているが、この場合
バイアス電圧によりインク溶液中の溶質のノズル面への集積が起
25 りやすく、またインクや電極の電気化学的な反応が生じる事等によ

り、インクの固着がおこりノズルが詰まつたり、電極が消耗してしまうなどの問題がある。

(4) 使用可能基板の制限と電極のレイアウト

従来の静電吸引型インクジェット方式（例えば特公昭 36-13768 号公報）では、記録媒体としては紙が想定されており、印字媒体の背面には導電性の電極が必要とされている。導電性基板を印字媒体として印字する報告もあるが、この場合次のような問題がある。導電性インクを用いてインクジェット装置により回路パターンを形成する場合、導電性基板上にしか印字できないので有れば、そのままでは配線としては用いることは不可能で、その用途は著しく制限される。このため、ガラスやプラスチックなど、絶縁性の基板上にも印字可能な技術が必要であった。また、従来技術の中にはガラスなどの絶縁性基板を使用している報告例もあるが、表面に電気伝導性の膜を設けたり、あるいは背面に対向電極を設け、絶縁性基板の厚さを薄くするなど、使用可能な基板やレイアウトに制限があった。

(5) 吐出制御の不安定性

従来のドロップオンデマンド型静電吸引型インクジェット方式（例えば特公昭 36-13768 号公報）では、吐出の制御は印加電圧の ON/OFF によって行われる方式、あるいは、ある程度の直流バイアス電圧を印加しておき、それに信号電圧を重ねることによって行われる振幅変調方式が用いられている。しかしながら、総印加電圧が 1000V 以上と高いために、使用するパワー半導体素子は周波数応答性が悪く高価なものを使用せざるを得ない。また、吐出しない程度の一定のバイアス電圧を印加しておき、それに信号電圧を重ねることで吐出制御をする方法も良く用いられるが、バイアス電圧

が高い場合には、顔料性インクを用いたような場合に吐出休止時にインク内部の粒子の凝集が進行したり、電極やインクが電気化学反応をおこす事によりノズルが詰まりやすくなるなどの現象が起こりやすく、吐出休止後、再度吐出開始する際の時間応答性が悪く、また液量も不安定になるなどの問題があった。
5

(6) 構造の複雑さ

従来のインクジェット技術は構造が複雑で、製造コストが高い。特に産業用インクジェットシステムはきわめて高価である。

従来の静電吸引型インクジェットとりわけオンデマンド型静電吸引インクジェットの設計要因としては、インク液体の導電性（たとえば比抵抗 $10^6 \sim 10^{11} \Omega \text{ cm}$ ）、表面張力（たとえば、 $30 \sim 40 \text{ dyn/cm}$ ）、粘度（たとえば $11 \sim 15 \text{ cp}$ ）、印加電圧（電場）としては、ノズルに引加する電圧と、ノズルと対向電極間の距離が特に重要とされていた。たとえば前記の先行技術（特開2001-88306号公報）の場合、良好な印字するために安定なメニスカスの形成のために基板とノズル間の距離を $0.1 \text{ mm} \sim 10 \text{ mm}$ 、より好ましくは $0.2 \text{ mm} \sim 2 \text{ mm}$ とした方が良いとされており、距離が 0.1 mm よりも狭いと安定なメニスカスが形成できず、好ましくないとされていた。
10
15

また、ノズル径と生成される液滴の関係も明確ではなかった。これは、静電吸引方式で引き出される液滴は、ティラーコーンと呼ばれる静電力により形成される半月状の液の頂部より引き出され、ノズル径よりも細い流体ジェットとなることが主な理由である。このため、むしろノズルにおける詰まりを減らす為にある程度大きなノズル径を許容することが行われてきた（例えば特開平10-315478号公報、特開平10-34967号公報、特開2000-1

27410号公報、特開2001-88306号公報など)。

従来の静電吸引型インクジェット方式は、電気流体力学的な不安定性を利用している。図1(a)にこの様子を模式図として示す。この時電場は、ノズル101とhだけ距離を隔てて置かれる対向する電極102の間に電圧Vを引加したときに発生する電場E₀とする。一様電場の中に導電性液体100aを静置すると、導電性液体の表面に作用する静電力が表面を不安定にし、曳き糸100bの成長を促す(静電曳き糸現象)。この時の成長波長λ_cは、物理的に導くことが可能で、次式で表される(例えば、画像電子情報学会、10 第17巻、第4号、1988年、p.185-193)。

$$\lambda_c = \frac{2\pi\gamma}{\epsilon_0 E_0^2} \quad \dots \quad (1)$$

ここで、γ: 表面張力(N/m)、ε₀: 真空の誘電率(F/m)、E₀: 電界の強さ(V/m)である。また、dはノズル径(m)である。また、成長波長λ_cとは、液体の表面に作用する静電力によりもたらされる波のなかで、成長しうる波長がもっとも短いものをいう。

図1(b)に示すように、ノズル径d(m)が、λ_c/2(m)よりも小さな場合、成長は起こらない。すなわち、

$$d > \frac{\lambda_c}{2} = \frac{\pi\gamma}{\epsilon_0 E_0^2} \quad \dots \quad (2)$$

20 が、吐出のための条件となっていた。

ここで、E₀は平行平板を仮定した場合の電界強度(V/m)で、

ノズルと対向電極間距離を h (m)、ノズルに印加する電圧を V として

$$E_0 = \frac{V}{h} \quad \dots \quad (3)$$

したがって、

$$d > \frac{\pi \gamma h^2}{\epsilon_0 V^2} \quad \dots \quad (4)$$

5

表面張力 $\gamma = 20 \text{ mN/m}$ 及び $\gamma = 72 \text{ mN/m}$ において、従来の方法の考え方による吐出に必要な電界強度 E をノズル直径 d に対しプロットし、図2に示した。従来法における考え方では、電界強度は、ノズルに印加する電圧と、ノズルと対向電極間の距離で決まる。このため、ノズル直径の減少は、吐出に必要な電界強度の増加が要請される。従来の静電吸引型インクジェットにおける、典型的な動作条件をあてはめて計算してみると、表面張力 $\gamma : 20 \text{ mN/m}$ 、電界強度 $E : 10^7 \text{ V/m}$ では、 λ_c は、 $140 \mu\text{m}$ になる。すなわち限界ノズル径として $70 \mu\text{m}$ という値が得られる。すなわち、上記の条件下では 10^7 V/m の強電界を用いてもノズル径が直径 $70 \mu\text{m}$ 以下の場合は、背圧を付加して強制的にメニスカスを形成させるなどの処置をとらない限り、インクの成長は起こらず、静電吸引型インクジェットは成立しないと考えられていた。すなわち、微細ノズルと駆動電圧の低電圧化は両立しない課題と考えられていた。このため、従来低電圧化の解決策としては、対向電極をノズル直前に配置し、ノズル対向電極間の距離を短縮することで低電圧化をはかる方法な

どがとられてきた。

発明の開示

本発明では、静電吸引型インクジェット方式において果たすノズルの役割を再考察し、

$$d < \frac{\lambda_c}{2} \quad \dots \quad (5)$$

すなわち

$$d < \frac{\pi \gamma h^2}{\epsilon_0 V^2} \quad \dots \quad (6)$$

あるいは、

$$V < h \sqrt{\frac{\pi \gamma}{\epsilon_0 d}} \quad \dots \quad (7)$$

10

という従来吐出不可能として試みられていなかった領域において、マクスウェル力などを利用することで、微細液滴を形成するものである。

具体的には、本発明は、ノズルの小径化に伴うノズル先端近傍での電界強度が、ノズルと基板間に働く電場に比べて、十分に大きいノズルを構成要素とし、マクスウェル応力およびエレクトロウェッティング (Electrowetting) 効果を利用した超微細流体ジェット装置を提供するものである。

また、本発明はノズルの小径化に伴い、駆動電圧の低下を図るも

のである。

また、本発明はノズルの小径化などにより流路抵抗を高め $10^{-10} \text{ m}^3/\text{s}$ の低コンダクタンスとし、電圧による吐出量の制御性を増加させるものである。

5 また、本発明は荷電液滴による蒸発の緩和と、電界による液滴の加速を用いることで、着弾精度を飛躍的に高めるものである。

また、本発明は誘電緩和応答を考慮した任意波形を用いることにより、ノズル端面におけるメニスカス形状を制御し、電界の集中効果をより顕著にし、吐出制御性の向上を図るものである。

10 また、本発明は対向電極の廃止により絶縁性基板等への吐出を可能した超微細流体ジェット装置を提供するものである。

本発明の上記及び他の特徴及び利点は、添付の図面とともに考慮することにより、下記の記載からより明らかになるであろう。

15 図面の簡単な説明

図1(a)は、従来の静電吸引型インクジェット方式における、電気流体力学的な不安定性による静電曳き糸現象による成長の原理を模式的に示す説明図である。図1(b)は、静電曳き糸現象が起こらない場合を模式的に示す説明図である。

20 図2は、従来技術のインクジェット技術の設計指針に基づいて計算した、吐出に必要な電界強度を、ノズル直径に対し示すグラフである。

図3は、本発明における、ノズルの電界強度の計算を説明するために示す模式図である。

25 図4は、本発明における、表面張力圧力と静電的圧力のノズル径

依存性の一例を示すグラフである。

図 5 は、本発明における、吐出圧力のノズル径依存性の一例を示すグラフである。

図 6 は、本発明における、吐出限界電圧のノズル径依存性の一例
5 を示すグラフである。

図 7 は、本発明における荷電液滴と基板の間に働く鏡像力とノズル－基板間距離の相関の一例を示すグラフである。

図 8 は、本発明におけるノズルから流出する流量と印加電圧との相関の一例を示すグラフである。

10 図 9 は、本発明の一実施態様の超微細流体ジェット装置の説明図である。

図 10 は、本発明の他の実施態様の超微細流体ジェット装置の説明図である。

15 図 11 は、本発明の一実施態様における吐出開始電圧のノズル径依存性を示すグラフである。

図 12 は、本発明の一実施態様における印字ドット径の印加電圧依存性を示すグラフである。

図 13 は、本発明の一実施態様における印字ドット径のノズル径依存性の相関を示すグラフである。

20 図 14 は、本発明の一実施態様の超微細流体ジェット装置における距離－電圧の関係による吐出条件の説明図である。

図 15 は、本発明の一実施態様の超微細流体ジェット装置における距離制御による吐出条件の説明図である。

25 図 16 は、本発明の一実施態様における吐出開始電圧のノズル－基板間距離依存性を示すグラフである。

図 17 は、本発明の一実施態様の超微細流体ジェット装置における距離－周波数の関係による吐出条件の説明図である。

図 18 は、本発明の一実施態様の超微細流体ジェット装置における交流電圧制御パターン図である。

5 図 19 は、本発明の一実施態様における吐出開始電圧の周波数依存性を示すグラフである。

図 20 は、本発明の一実施態様における吐出開始電圧のパルス幅依存性を示すグラフである。

10 図 21 は、本発明の超微細流体ジェット装置による超微細ドット形成例を示す写真である。

図 22 は、本発明の超微細流体ジェット装置による配線パターンの描画例を示す写真である。

図 23 は、本発明の超微細流体ジェット装置による金属超微粒子の配線パターン形成例を示す写真である。

15 図 24 は、本発明の超微細流体ジェット装置によるカーボンナノチューブおよびその前駆体ならびに触媒配列例を示す写真である。

図 25 は、本発明の超微細流体ジェット装置による強誘電性セラミックスおよびその前駆体のパターンニング例を示す写真である。

20 図 26 は、本発明の超微細流体ジェット装置による高分子およびその前駆体の高配向化例を示す写真である。

図 27 (a) ~ (b) は、本発明の超微細流体ジェット装置による高分子およびその前駆体の高配向化の説明図である。

図 28 は、本発明の超微細流体ジェット装置によるゾーンリファイニングの説明図である。

25 図 29 は、本発明の超微細流体ジェット装置によるマイクロビー

ズマニピュレーションの説明図である。

図30(a)～(g)は、本発明の超微細流体ジェット装置を用いたアクティブタッピング装置の説明図である。

図31は、本発明の超微細流体ジェット装置を用いたアクティブ
5 タッピング装置による立体構造形成例を示す写真である。

図32(a)～(c)は、本発明の超微細流体ジェット装置を用いたセミコンタクトプリント装置の説明図である。

発明を実施するための最良の形態

10 本発明によれば、以下の手段が提供される。

(1) 溶液が供給される超微細径のノズルの先端に近接して基板を配設するとともに、前記ノズル内の溶液に任意波形電圧を印加して前記基板表面に超微細径の流体液滴を吐出する超微細流体ジェット装置であつて、前記ノズルの内径を $0.01\mu\text{m} \sim 25\mu\text{m}$ とし、
15 ノズル先端に集中する集中電界強度を高めることにより、印加する電圧を低電圧化したことを特徴とする超微細流体ジェット装置。

(2) 前記ノズルを電気絶縁材で形成し、ノズル内の溶液に浸されるように電極を配置、または、ノズル内にメッキ、蒸着などにより電極を形成したことを特徴とする(1)項記載の超微細流体ジェット
20 装置。

(3) 前記ノズルを電気絶縁材で形成し、前記ノズル内に電極を挿入あるいはメッキ形成するとともに前記ノズルの外側に電極を設けたことを特徴とする(1)項記載の超微細流体ジェット装置。

(4) 前記ノズルがガラス製の微細キャビラリーチューブであるこ
25 とを特徴とする(1)～(3)のいずれか1項に記載の超微細流体

ジェット装置。

(5) 低コンダクタンスの流路を前記ノズルに接続するか、または前記ノズル自身を低コンダクタンスの形状にしたことを特徴とする(1)～(4)のいずれか1項に記載の超微細流体ジェット装置。

5 (6) 前記基板が導電性材料または絶縁性材料により形成されたことを特徴とする(1)～(5)のいずれか1項に記載の超微細流体ジェット装置。

(7) 前記ノズルと前記基板との距離が $500\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする(1)～(6)のいずれか1項に記載の超微細流体ジェット装置。

(8) 前記基板を導電性または絶縁性の基板ホルダーに載置したことと特徴とする(1)～(5)のいずれか1項に記載の超微細流体ジェット装置。

15 (9) 前記ノズル内の溶液に圧力を付加するようにしたことを特徴とする(1)～(8)のいずれか1項に記載の超微細流体ジェット装置。

(10) 前記印加する電圧を 1000V 以下とすることを特徴とする(1)～(9)のいずれか1項に記載の超微細流体ジェット装置。

20 (11) 前記ノズル内電極または前記ノズル外側電極に任意波形電圧を印加することを特徴とする(2)～(10)のいずれか1項に記載の超微細流体ジェット装置。

(12) 前記印加する任意波形電圧を発生する任意波形電圧発生装置を設けたことを特徴とする(11)項記載の超微細流体ジェット装置。

(13) 前記印加する任意波形電圧を直流としたことを特徴とする
 (11) または (12) 項記載の超微細流体ジェット装置。

(14) 前記印加する任意波形電圧をパルス波形としたことを特徴
 とする (11) 又は (12) 項記載の超微細流体ジェット装置。

- 5 (15) 前記印加する任意波形電圧を交流としたことを特徴とする
 (11) 又は (12) 項記載の超微細流体ジェット装置。
 (16) 前記ノズルに印加する任意波形電圧 V (volt) を

$$h \sqrt{\frac{\gamma\pi}{\epsilon_0 d}} > V > \sqrt{\frac{\gamma k d}{2\epsilon_0}} \quad \dots \quad (15)$$

で表される領域において駆動することを特徴とする (1) ~ (15)
 10) のいずれか 1 項に記載の超微細流体ジェット装置。

ただし、 γ : 流体の表面張力 (N/m) 、 ϵ_0 : 真空の誘電率 (F/m) 、 d : ノズル直径 (m) 、 h : ノズル - 基板間距離 (m) 、 k : ノズル形状に依存する比例定数 ($1.5 < k < 8.5$) とする。

(17) 前記印加する任意波形電圧が 700V 以下であることを特
 15 徴とする (1) ~ (16) のいずれか 1 項に記載の超微細流体ジェ
 ット装置。

(18) 前記印加する任意波形電圧が 500V 以下であることを特
 徴とする (1) ~ (16) のいずれか 1 項に記載の超微細流体ジェ
 ット装置。

20 (19) 前記ノズルと前記基板間の距離を一定にするとともに前記
 印加する任意波形電圧を制御することにより流体液滴の吐出を制御
 するようにしたことを特徴とする (1) ~ (18) のいずれか 1 項
 に記載の超微細流体ジェット装置。

(20) 前記印加する任意波形電圧を一定にするとともに前記ノズルと前記基板間の距離を制御することにより流体液滴の吐出を制御するようにしたことを特徴とする(1)～(18)のいずれか1項に記載の超微細流体ジェット装置。

5 (21) 前記ノズルと前記基板間の距離および前記印加する任意波形電圧を制御することにより流体液滴の吐出を制御するようにしたことを特徴とする(1)～(18)のいずれか1項に記載の超微細流体ジェット装置。

(22) 前記印加する任意波形電圧を交流とし、該交流電圧の振動数を制御することによりノズル端面における流体のメニスカス形状を制御し、流体液滴の吐出を制御するようにしたことを特徴とする(15)項記載の超微細流体ジェット装置。

(23) 吐出制御を行う際の動作周波数を、

$$f = \sigma / 2 \pi \epsilon$$

15 で表される周波数を挟む様な周波数 f (Hz) で変調することによりオンーオフ吐出制御を行うことを特徴とする(1)～(22)のいずれか1項に記載の超微細流体ジェット装置。

ただし、 σ ：流体の導電率 ($S \cdot m^{-1}$) 、 ϵ ：流体の比誘電率とする。

20 (24) 単一パルスによって吐出する場合、

$$\tau = \frac{\epsilon}{\sigma} \quad \dots (20)$$

により決まる時定数 τ 以上のパルス幅 Δt を印加することを特徴とする(1)～(22)のいずれか1項に記載の超微細流体ジェット

装置。

ただし、 ε ：流体の比誘電率、 σ ：流体の導電率（S・m⁻¹）とする。

(25) 円筒状の流路における流量Qが、

$$Q = \frac{4\pi d^3}{\eta L} \left(\frac{2\varepsilon_0 V^2}{kd} - \gamma \right) \quad \dots \quad (19)$$

5

で表されるものにおいて、駆動電圧印加時の単位時間当たりの流量が10⁻¹⁰m³/s以下となるように設定することを特徴とする(1)～(22)のいずれか1項に記載の超微細流体ジェット装置。

ただし、d：流路の直径(m)、 η ：流体の粘性係数(Pa・s)
10 L：流路の長さ(m)、 ε_0 ：真空の誘電率(F・m⁻¹)、V：
印加電圧(V)、 γ ：流体の表面張力(N・m⁻¹)、k：ノズル形状に依存する比例定数(1.5<k<8.5)とする。

(26) 配線パターンの形成に用いることを特徴とする(1)～(25)のいずれか1項に記載の超微細流体ジェット装置。

15 (27) 金属超微粒子の配線パターンの形成に用いることを特徴とする(1)～(25)のいずれか1項に記載の超微細流体ジェット装置。

(28) カーボンナノチューブおよびその前駆体ならびに触媒配列の形成に用いることを特徴とする(1)～(25)のいずれか1項
20 に記載の超微細流体ジェット装置。

(29) 強誘電性セラミックスおよびその前駆体のパターンニングの形成に用いることを特徴とする(1)～(25)のいずれか1項に記載の超微細流体ジェット装置。

(30) 高分子およびその前駆体の高配向化に用いることを特徴とする(1)～(25)のいずれか1項に記載の超微細流体ジェット装置。

5 (31) ゾーンリファイニングに用いることを特徴とする(1)～(25)のいずれか1項に記載の超微細流体ジェット装置。

(32) マイクロビーズマニピュレーションに用いることを特徴とする(1)～(25)のいずれか1項に記載の超微細流体ジェット装置。

10 (33) 前記ノズルを前記基板に対してアクティブタッピングさせることを特徴とする(1)～(32)のいずれか1項に記載の超微細流体ジェット装置。

(34) 立体構造の形成に用いることを特徴とする(33)項に記載の超微細流体ジェット装置。

15 (35) 前記ノズルを前記基板に対して斜めに配置することを特徴とする(1)～(32)のいずれか1項に記載の超微細流体ジェット装置。

(36) ベクトルスキャン方式を採用したことを特徴とする(1)～(35)のいずれか1項に記載の超微細流体ジェット装置。

20 (37) ラスタスキャン方式を採用したことを特徴とする(1)～(35)のいずれか1項に記載の超微細流体ジェット装置。

(38) 前記基板上にポリビニルフェノール(PVP)エタノール溶液をスピンドルコートして基板の表面を改質したことを特徴とする(1)～(37)のいずれか1項に記載の超微細流体ジェット装置。

本発明の超微細流体ジェット装置のノズル内径が、0.01～
25 25 μmであり、好ましくは0.01～8 μmである。また、「超

「微細径の流体液滴」とは、径が通常 $100 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $10 \mu\text{m}$ 以下の液滴である。さらに具体的にいえば、 $0.0001 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.001 \mu\text{m} \sim 5 \mu\text{m}$ の液滴である。

5 また、本発明において「任意波形電圧」とは、直流、交流、単極性単一パルス、単極性複数パルス、両極性複数パルス列、又は、それらの組み合わせを意味するものである。

また、絶縁性のノズル内の液体に直接電圧を印加すると、ノズルの形状に応じ電界が生じ、この時の電界強度は、ノズルから基板に10 むけて引いた電気力線の密度により概念上表される。本発明において、「ノズル先端に集中する」とは、この時ノズル先端部の電気力線の密度が高くなり、ノズル先端部で局所的に電界強度が高い状態になることを意味するものである。

また、「集中電界強度」とは、電気力線の密度が高くなり、局所的に高い状態の電界強度を意味するものである。

「集中電界強度を高める」とは、最低電界強度として、ノズルの形状に起因する成分 (E_{100})、ノズル-基板間距離に依存する成分 (E_0)、またはそれらの合成成分が、好ましくは、 $1 \times 10^5 \text{ V/m}$ 以上、より好ましくは $1 \times 10^6 \text{ V/m}$ 以上の電界強度にする20 ものである。

また、本発明において、「低電圧化」とは、具体的には電圧を 1000 V より低い電圧にすることを意味する。この電圧は、好ましくは 700 V 以下、さらに好ましくは 500 V 以下、より好ましくは 300 V 以下にするものである。

25 以下に本発明をさらに説明する。

(駆動電圧低下および微少量吐出実現の方法)

様々な実験と考察を重ねた結果、駆動電圧低下および微少量吐出実現のための吐出条件等を近似的に表す式を導出したので以下に述べる。

- 5 図3は、直径 d （本明細書においては、特に断らない限りノズルの先端部の内径を指す。）のノズルに導電性インクを注入し、無限平板導体から h の高さに垂直に位置させた様子を模式的に示したものである。いま、対向電極、あるいは導電性基板を考える。そしてそれより高さ h に対してノズルを設置する。また、基板面積がノズル－基板間の距離 h に対し、十分に大きいと仮定する。この時、基板を無限平板導体として近似することができる。なお、図3中、 r は無限平板導体と平行方向を示し、 Z は Z 軸（高さ）方向を示している。また、 L は流路の長さを、 ρ は曲率半径をそれぞれ示している。
- 15 このとき、ノズル先端部に誘起される電荷は、ノズル先端の半球部に集中すると仮定し、以下の式で近似的に表される。

$$Q = 2\pi\epsilon_0\alpha V d \quad \dots \quad (8)$$

ここで、 Q : ノズル先端部に誘起される電荷 (C) 、 ϵ_0 : 真空の誘電率 ($F \cdot m^{-1}$) 、 d : ノズルの直径 (m) 、 V : ノズルに印加する総電圧 (V) である。 α : ノズル形状などに依存する比例定数で、 1 ~ 1.5 程度の値を取り、特に $d \ll h$ のときほぼ 1 程度となる。ただし、 h : ノズル－基板間距離 (m) である。

また、導体基板の場合基板内の対称位置に反対の符号を持つ鏡像

電荷 Q' が誘導されると考えられる。基板が絶縁体の場合は、誘電率によって定まる対称位置に同様に反対符号の映像電荷 Q' が誘導される。

ところで、ノズル先端部に於ける集中電界強度 $E_{loc.}$ は、先端部の曲率半径を ρ と仮定すると、

$$E_{loc.} = \frac{V}{k\rho} \quad \dots \quad (9)$$

で与えられる。ここで k : 比例定数で、ノズル形状などにより異なるが、1.5 ~ 8.5 程度の値をとり、多くの場合 5 程度と考えられる (P. J. Birdseye and D.A. Smith, Surface Science, 23 (1970) 198-210 参照)。

今説明のため、仮に $\rho = d/2$ とする。これは、ノズル先端部に表面張力で導電性インクがノズル径 d と同じ曲率半径を持つ半球形状に盛り上がっている状態に相当する。

ノズル先端の液体に働く圧力のバランスを考える。まず、静電的な圧力 P_e (Pa) は、ノズル先端部の液面積を S (m^2) とすると

$$P_e = \frac{Q}{S} E_{loc.} = \frac{Q}{\pi d^2 / 2} E_{loc.} \quad \dots \quad (10)$$

(8)、(9)、(10) 式より $\alpha = 1$ とおいて、

$$P_e = \frac{4\epsilon_0 V}{d} \frac{2V}{kd} = \frac{8\epsilon_0 V^2}{kd^2} \quad \dots \quad (11)$$

と表される。

一方、ノズル先端部に於ける液体の表面張力による圧力を P_s (P_a) とすると、

$$P_s = \frac{4\gamma}{d} \quad \dots \quad (12)$$

5 ここで、 γ : 表面張力 (N/m) 、である。

静電的な力により流体の吐出が起こる条件は、静電的な力が表面張力を上回る条件なので、

$$P_e > P_s \quad \dots \quad (13)$$

10 となる。図 4 に、ある直径 d のノズルを与えたときの、表面張力による圧力と、静電的な圧力の関係を図示する。表面張力として、水 ($\gamma = 72 \text{ mN/m}$) の場合に関して、示してある。ノズルに印加する電圧を 700 V とした場合、ノズル直径 d が $25 \mu\text{m}$ 以下において、静電的な圧力が、表面張力を上回る事が示される。

この関係式より、 V と d の関係を求めると、

$$V > \sqrt{\frac{\gamma kd}{2\epsilon_0}} \quad \dots \quad (14)$$

15

が吐出の最低電圧を与える。すなわち、式 (7) および式 (14) より、

$$h \sqrt{\frac{\gamma \pi}{\epsilon_0 d}} > V > \sqrt{\frac{\gamma k d}{2 \epsilon_0}} \quad \dots (15)$$

が、本発明の動作電圧 V となる。

また、そのときの吐出圧力 ΔP (Pa) は、

$$\Delta P = P_e - P_i \quad \dots (16)$$

5 より

$$\Delta P = \frac{8 \epsilon_0 V^2}{k d^2} - \frac{4 \gamma}{d} \quad \dots (17)$$

となる。

ある直径 d のノズルに対し、局所的な電界強度によって吐出条件を満たす場合の吐出圧力 ΔP の依存性を図 5 に、また吐出臨界電圧 V_c の依存性を図 6 に示す。

図 5 から、局所的な電界強度によって吐出条件を満たす場合のノズル直径の上限が $25 \mu m$ であることが分かる。

図 6 の計算では、水 $\gamma = 72 \text{ mN/m}$ と有機溶剤 $\gamma = 20 \text{ mN/m}$ とを想定し、また、 $k = 5$ の条件を仮定した。

この図より、微細ノズルによる電界の集中効果を考慮すると、吐出臨界電圧は、ノズル径の減少に伴い低下する事が明らかであり、水 $\gamma = 72 \text{ mN/m}$ においてノズル直径が $25 \mu m$ の場合、吐出臨界電圧は 700 V 程度であることが分かる。

この意義は、図 2 と比べるとより明らかである。従来の電界に対

する考え方、すなわちノズルに印加する電圧と対向電極間の距離によって定義される電界のみを考慮した場合では、微小ノズルになるに従い、吐出に必要な電圧は増加する。一方、局所電界強度に注目すれば、微細ノズル化により吐出電圧の低下が可能となる。さらには

5 、吐出に必要な電界強度は、局所的な集中電界強度に依存することになるため、対向電極の存在は必須とはならない。すなわち、対向電極を要さずに、絶縁性基板などに対しても印字を行うことが可能となり、装置構成の自由度が増す。また、厚い絶縁体に対しても印字を行うことが可能となる。また、局所的な集中電界によるマクス

10 ウエル応力の作用により、ノズルから分離された液滴は、運動エネルギーを付与される。飛翔液滴は、空気抵抗により徐々にその運動エネルギーを失うが、一方で液滴は荷電しているために、基板との間に鏡像力が働くことになる。この鏡像力 F_i (N) の大きさを基板からの距離 h (μm) に対する相関 ($q = 10^{-14}$ (C)、石英基盤 ($\epsilon = 4.5$) の場合) を図7に示す。図7より明らかのように、この鏡像力は基板とノズル間の距離が近くなるほどに顕著になり、特に h が $20 \mu m$ 以下で顕著である。

(微小流量の精密制御)

ところで、円筒状の流路における流量 Q は、粘性流の場合以下の20 ハーゲン・ポアズイユの式によって表される。いま、円筒形のノズルを仮定し、このノズルを流れる流体の流量 Q は、次式で表される。

$$Q = \frac{\pi \Delta P}{\eta L} d^4 \quad \dots \quad (18)$$

ここで η : 流体の粘性係数 (Pa・s)、L : 流路すなわちノズルの長さ (m)、d : 流路すなわちノズルの直径 (m)、 ΔP : 圧力差 (Pa)である。上式より、流量Qは、流路の半径の4乗に比例するため、流量を制限するためには、微細なノズルの採用が効果的である。

5 この(18)式に、(17)式で求めた吐出圧力 ΔP を代入し、次式を得る。

$$Q = \frac{4\pi d^3}{\eta L} \left(\frac{2\varepsilon_0 V^2}{kd} - \gamma \right) \quad \dots \quad (19)$$

この式は、直径d、長さLのノズルに電圧Vを引加した際に、ノズルから流出する流体の流出量を表している。この様子を、図8に示

10 計算には $L = 10 \text{ mm}$ 、 $\eta = 1 \text{ (mPa} \cdot \text{s)}$ 、 $\gamma = 72 \text{ (mN/m)}$ の値を用いた。いま、ノズルの直径を先行技術の最小値 $50 \mu\text{m}$ とし、電圧Vを徐々に印加していくと、電圧 $V = 1000 \text{ V}$ で吐出が開始する。この電圧は、図6で述べた吐出開始電圧に相当する。そ

のときのノズルからの流量がY軸に示されている。吐出開始電圧 V_c

15 直上で流量は急速に立ち上がっている。このモデル計算上では、電圧を V_c より少し上で精密に制御することで微小流量が得られそうに思えるが、片対数で示される図8からも予想されるように実際上はそれは不可能で、特に $10^{-10} \text{ m}^3/\text{s}$ 以下微小量の実現は困難である。また、ある径のノズルを採用した場合には、式(14)で与え

20 られたように、最小駆動電圧が決まってしまう。このため、先行技術のように、直径 $50 \mu\text{m}$ 以上のノズルを用いる限り、 $10^{-10} \text{ m}^3/\text{s}$ 以下の微小吐出量や、 1000 V 以下の駆動電圧にすることは困難である。

また、図8から分かるように、直径 $25\mu\text{m}$ のノズルの場合 700V 以下の駆動電圧で充分であり、直径 $10\mu\text{m}$ のノズルの場合 500V 以下でも制御可能である。

また、直径 $1\mu\text{m}$ のノズルの場合 300V 以下でも良いことが分
5 る。

以上の説明は、連続流を考えた場合であるが、液滴とするためには、スイッチングの必要性がある。次にそれについて述べる。

静電吸引による吐出は、ノズル端部における流体の帯電が基本である。帯電の速度は誘電緩和によって決まる時定数程度と考えられ
10 る。

$$\tau = \frac{\epsilon}{\sigma} \quad \dots \quad (20)$$

ここで、 τ ：誘導緩和時間 (sec)、 ϵ ：流体の比誘電率、 σ ：流体の導電率 ($\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$) である。流体の誘電率 (ϵ_r) を 10、導電率を 10^{-6} S/m と仮定すると、 $\tau = 8.854 \times 10^{-5} \text{ sec}$ となる。ある
15 いは、臨界周波数を f_c (Hz) とすると、

$$f_c = \frac{\sigma}{\epsilon} \quad \dots \quad (21)$$

となる。この f_c よりも早い周波数の電界の変化に対しては、応答できず吐出は不可能になると考えられる。上記の例について見積もると、周波数としては 10 kHz 程度となる。

20 (荷電液滴による蒸発緩和)

微細液滴では、表面張力の効果により、生成した液滴はすぐに蒸

発してしまう。このため、せっかく微小液滴を生成できても基板に到達する前に消失してしまうこともあり得る。ところで、帶電した液滴において、帶電後の蒸気圧 P は、帶電前の蒸気圧 P_0 と液滴の帶電量 q を用いて以下の関係式があることが知られている。

$$\frac{RT\rho}{M} \log_e \frac{P}{P_0} = \frac{2\gamma}{r} - \frac{q^2}{8\pi r^4} \quad \dots \quad (22)$$

5

ここで、 R ：気体定数 ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)、 T ：絶対温度 (K)、 ρ ：気体の密度 (Kg/m^3)、 γ ：表面張力 (mN/m)、 q ：静電電気量 (C)、 M ：気体の分子量、 r ：液滴半径 (m) である。 (22) 式を書き換えると、

$$\log_e P = \log_e P_0 + \frac{M}{RT\rho} \left(\frac{2\gamma}{r} - \frac{q^2}{8\pi r^4} \right) \quad \dots \quad (23)$$

10

この式より、液滴が帶電すると、蒸気圧が減少して蒸発しにくくなることを表している。また、 (23) 式右辺の括弧内から明らかのように、この効果は微細液滴になるほど著しくなる。このため従来技術よりも微細な液滴を吐出することを目的とする本発明において15 は、液滴を荷電状態にて飛翔させることは、蒸発の緩和の点からも効果的であり、特にインク溶媒の雰囲気下にすることで、よりいつそうの効果がある。またこの雰囲気の制御は、ノズルのつまりの緩和にも効果がある。

(Electrowetting による表面張力の低下)

20 電極の上に絶縁体を配置し、その上に滴下した液体と電極の間に電圧を印加すると液体と絶縁体の接触面積が増す、すなわちぬれ性

がよくなることが見いだされ、エレクトロウェッティング (Electrowetting) 現象と呼ばれている。この効果は、円筒形のキャピラリー形状においても成り立ち、エレクトロキャピラリー (Electrocrapillary) と呼ばれることがある。エレクトロウェッティング効果による圧力 P_{ec} (Pa) と、印加電圧、キャピラリーの形状、溶液の物性値との間に以下の関係がある。

$$P_{ec} = \frac{2\epsilon_0\epsilon_r}{t} \frac{V^2}{d} \quad \dots \quad (24)$$

ここで、 ϵ_0 ：真空の誘電率 ($F \cdot m^{-1}$)、 ϵ_r ：絶縁体の誘電率、 t ：絶縁体の厚さ (m)、 d ：キャピラリーの内径 (m) である。

10 流体として、水を考えてこの値を計算してみると、先行技術（特公昭36-13768号公報）の実施例の場合を計算してみると、高々30000 Pa (0.3気圧) にすぎないが、本発明の場合、ノズルの外側に電極を設けることにより30気圧相当の効果が得られることがわかった。これにより、微細ノズルを用いた場合でもノズル先端部
15 への流体の供給は、この効果により速やかに行われる。この効果は、絶縁体の誘電率が高いほど、またその厚さが薄いほど顕著になる。エレクトロキャピラリー効果を得るためにには、厳密には絶縁体を介して電極を設置する必要があるが十分な絶縁体に十分な電場がかかる場合、同様の効果が得られる。

20 以上の議論において、注意すべき点は、これらの近似理論は従来のように電界強度として、ノズルに印加する電圧 V と、ノズルと対向電極間の距離 h で決まる電界ではなく、ノズル先端における局所的な集中電界強度に基づいていることである。また、本発明におい

て重要なのは、局所的な強電界と、流体を供給する流路が非常に小さなコンダクタンスを持つことである。そして、流体自身が微小面積において十分に帯電することである。帯電した微小流体は、基板などの誘電体、または導体を近づけると、鏡像力が働き基板に対し直角に飛翔する。

このために、以下の実施態様ではノズルは作成の容易さからガラスキャピラリーを使っているが、これに限定されるものではない。

以下、本発明の実施態様を図面に基づき説明する。

図9は、本発明の一実施態様の超微細流体ジェット装置を一部断面により示したものである。

図中1は、超微細径のノズルである。超微細液滴サイズ実現のためには、低コンダクタンスの流路をノズル1近傍に設けるか、またはノズル1自身を低コンダクタンスのものにすることが好ましい。このためには、ガラス製の微細キャピラリーチューブが好適であるが、導電性物質に絶縁材でコーティングしたものでも可能である。ノズル1をガラス製とすることが好ましい理由は、容易に数 μm 程度のノズルを形成できること、ノズルのつまり時には、ノズル端を破碎することにより、新しいノズル端が再生できること、ガラスノズルの場合、テーパー角がついているために、ノズル先端部に電界が集中しやすく、また不要な溶液が表面張力によって上方へと移動し、ノズル端に滞留せず、つまりの原因にならないこと、および、適度な柔軟性を持つため、可動ノズルの形成が容易であること等による。また、低コンダクタンスとは、好ましくは $10^{-10}\text{ m}^3/\text{s}$ 以下である。また、低コンダクタンスの形状とは、それに限定されるものではないが、例えば、円筒形状の流路においてその内径を小

さくしたり、または、流路径が同一でも内部に流れ抵抗となるような構造物を設けたり、屈曲させたり、もしくは、弁を設けた形状などが挙げられる。

例えば、ノズルとして、芯入りガラス管（株式会社ナリシゲ製、
5 GD-1（商品名））を用い、キャピラリープラーにより作成できる。芯入りガラス管を用いることにより、以下のような効果が得られる。（1）芯側ガラスがインクに対し濡れやすいために、インクの充填が容易になる。（2）芯側ガラスが親水性で、外側ガラスが疎水的であるためにノズル端部において、インクの存在領域が芯側
10 のガラスの内径程度に限られ、電界の集中効果がより顕著となる。

（3）微細ノズル化が可能となる。（4）十分な機械的強度が得られる。

本発明においては、ノズル直径の下限値は、制作上、 $0.01\mu m$ であり、また、ノズル直径の上限値は、図4に示した静電的な力
15 が表面張力を上回る時のノズル直径の上限、および、図5に示した局所的な電界強度によって吐出条件を満たす場合のノズル直径の上限から $25\mu m$ である。ノズル直径の上限は、吐出が効果的に行われるために $15\mu m$ がより好ましい。特に、局所的な電界集中効果をより効果的に利用するには、ノズル直径は $0.01 \sim 8\mu m$ の範
20 囲が望ましい。

また、ノズル1は、キャピラリーチューブに限らず、微細加工により形成される2次元パターンノズルでもかまわない。

ノズル1を成形性の良いガラスとした場合、ノズルを電極として利用することはできないから、ノズル1内には、2の金属線（例えば、タンクステン線）を電極として挿入する。なお、ノズル内にメ

ツキで電極を形成しても良い。ノズル1自体を導電性物質で形成した場合には、その上に絶縁材をコーティングする。

また、ノズル1内には吐出すべき溶液3が充填される。この際、電極2は、溶液3に浸されるように配置する。溶液3は、図示しない溶液源から供給される。溶液3は、例えば、インクなどが挙げられる。
5

ノズル1は、シールドゴム4およびノズルクランプ5によりホルダー6に取り付けられ、圧力が漏れないようになっている。

7は圧力調整器で、圧力調整器7で調整された圧力は圧力チューブ8を通してノズル1に伝えられる。
10

以上のノズル、電極、溶液、シールドゴム、ノズルクランプ、ホルダー及び圧力ホルダーは側面断面図で示されている。ノズルの先端に近接して基板13が基板支持体14により配設されている。

本発明における圧力調整装置の役割は、高圧を付加することで液体をノズルから押し出すためのにも用いることができるが、むしろコンダクタンスを調整したり、ノズル内への溶液の充填、ノズルつまりの除去などに用いるために特に有効である。また、液面の位置を制御したり、メニスカスの形成にも有効である。また、電圧パルスと位相差を付けることでノズル内の液体に作用する力を制御する
20 ことで微小吐出量を制御する役割も担う。

9はコンピューターであり、コンピューター9からの吐出信号は、任意波形発生装置10に送られ制御される。

任意波形発生装置10より発生した任意波形電圧は、高電圧アンプ11を通して、電極2へと伝えられる。ノズル1内の溶液3は、
25 この電圧により帯電する。これによりノズル先端の集中電界強度を

高めるものである。

本実施態様においては、図3に示したようにノズル先端部に於ける電界の集中効果と、その電界の集中効果により流体液滴を荷電させることにより、対向基板に誘起される鏡像力の作用を利用する。

このため、先行技術のように基板13または基板支持体14を導電性にしたり、これら基板13または基板支持体14に電圧を印加する必要はない。すなわち、基板13として絶縁性のガラス基板、ポリイミドなどのプラスチック基板、セラミックス基板、半導体基板などを用いることが可能である。

また、ノズル先端に集中する集中電界強度を高めることにより、印加する電圧を低電圧化したものとなる。

また、電極2への印加電圧はプラス、マイナスのどちらでも良い。

ノズル1と基板13との距離は、図7に示したように近ければ、近いほど鏡像力が働くため、着弾精度は向上する。一方、表面に凹凸のある基板上に吐出するには、基板上の凹凸とノズル先端との接触を避けるきけたりするため、ある程度の距離が必要である。着弾精度および基板上の凹凸を考慮すると、ノズル1と基板13との距離は $500\mu m$ 以下が好ましく、基板上の凹凸が少なく着弾精度を要求される場合には $100\mu m$ 以下が好ましく、さらに、 $30\mu m$ 以下がより好ましい。

また、図示しないが、ノズル位置検出によるフィードバック制御を行い、ノズル1を基板13に対し一定に保つようとする。

また、基板13を、導電性または絶縁性の基板ホルダーに裁置して保持するようにしても良い。

このように、本発明の実施態様の超微細流体ジェット装置は、構造が簡単なため、マルチノズル化を容易に行うことができる。

図10は、本発明の他の実施態様の超微細流体ジェット装置を側面中央断面図を用いて示したものである。ノズル1の側面部には電極15が設けられており、ノズル内溶液3との間に制御された電圧V1及びV2が印加される。この電極15は、エレクトロウエッティング効果を制御するための電極である。エレクトロウエッティング効果により、溶液3の先端が距離16の長さ移動しうることを模式的に示した。式(24)に関連して述べたが、十分な電場がノズルを構成する絶縁体にかかる場合この電極がなくともエレクトロウエッティング効果は起こると期待される。しかし、本実施態様では、より積極的にこの電極を用いて制御することで、吐出制御の役割も果たすようにしたのである。ノズル1を絶縁体で構成し、その厚さが $1\mu\text{m}$ 、ノズル内径が $2\mu\text{m}$ 、印加電圧が300Vの場合、約30気圧のエレクトロウエッティング効果になる。この圧力は、吐出のためには、不十分であるが溶液のノズル先端部への供給の点からは意味があり、この制御電極により吐出の制御が可能である。

図11は、本発明の一実施態様における吐出開始電圧Vcのノズル径d依存性を示したものである。流体溶液として、ハリマ化成(株)製の銀ナノペーストを用いたもので、ノズル-基板間距離100 μm の条件で測定したものである。微細ノズルになるに従い吐出開始電圧が低下し、従来法に比べ、より低電圧で吐出可能なことが明らかになった。

図12は、本発明の一実施態様における印字ドット直径(以下直徑を単に径と呼ぶことがある。)の印加電圧依存性を示したもので

ある。印字ドット径 d すなわちノズル径が小さくなるに従い、吐出開始電圧 V 、すなわち駆動電圧の低下が明らかになった。図 12 より明らかなように、1000Vをはるかに下回る低電圧で吐出が可能で、従来技術に比べて顕著な効果が得られた。直径 $1 \mu\text{m}$ 程度の
5 ノズルを用いた場合、駆動電圧は 200V 台にまで低下するという著しい効果が得られた。この結果は、従来の課題であった低駆動電圧下を解決し、装置の小型化、ノズルの高密度のマルチ化に貢献するものである。

ドット径は、電圧によって制御可能である。また、印加電圧パルスのパルス幅を調整することでも制御できる。図 13 には、ナノペーストをインクとして用いた場合の印字ドット径とノズル径の相関関係を示す。ここで 21 及び 23 は吐出可能領域、22 は良好吐出領域を示すものである。この図 13 より、微細ドットの印字実現には、小径ノズルの採用が有効で、ノズル径と同程度あるいはその数
10 分の一のドットサイズは、各種のパラメーターを調整することにより実現可能であることがわかる。

(動作)

上記のように構成された装置の動作の一例を図 9 を参照して説明する。

20 超微細径のノズル 1 は超微細キャビラリーを使用するため、ノズル 1 内の溶液 3 の液面は毛細管現象によりノズル 1 の先端面より内側に位置する。そこで溶液 3 の吐出を容易にするために、圧力調整器 7 を用い、圧力チューブ 8 に静水圧を加え液面がノズル先端近傍に位置するように調整する。この時の圧力は、ノズルの形状などに
25 も依存し、付加しなくても構わないが、駆動電圧の低減及び応答周

波数の向上を考慮すると 0.1 ~ 1 MPa 程度である。過剰に圧力を付加した場合、溶液はノズル先端からオーバーフローを起こすが、ノズル形状がテーパー状のため、表面張力の作用により過剰溶液はノズル端にとどまらずにホルダー側へと速やかに移動する。このため、ノズル先端部で溶液の固着一つまりの原因を軽減する事ができる。

任意波形発生器 10 では、コンピューター 9 からの吐出信号に基づいて直流、パルスあるいは交流の波形の電流が発生される。例えば、ナノペーストの吐出においては、それに限定されるものではないが、単一パルス、交流連続波、直流、交流+直流バイアス等を用いることができる。

以下、波形が交流の場合を例にとって説明する。

コンピューター 9 からの吐出信号に基づいて任意波形発生器 10 では交流信号（矩形波、方形波、サイン波、鋸波、三角波など）を発生させ、臨界振動数 f_c 以下の振動数において、溶液の吐出が行われる。

溶液吐出の条件は、ノズル基板間距離(L)、印加電圧の振幅(V)、印加電圧振動数(f)のそれぞれの関数になり、それそれぞれにある一定の条件を満たすことが吐出条件として必要になる。逆にどれか一つの条件を満たさない場合他のパラメーターを変更する必要がある。

このことを図 14 を用いて説明する。

まず吐出のためには、それ以上の電界でないと吐出しないというある一定の臨界電界 E_c が存在する。この臨界電界は、ノズル径、溶液の表面張力、粘性などによって変わってくる値で、 E_c 以下で

の吐出は困難である。臨界電界 E_c 以上すなわち吐出可能電界強度において、ノズル基板間距離(L)と印加電圧の振幅(V)の間には、おおむね比例の関係が生じ、ノズル間距離を縮めた場合、臨界印加電圧 V を小さくする事が出来る。

5 逆に、ノズル基板間距離 L を極端に離し、印加電圧 V を大きくした場合、仮に同じ電界強度を保ったとしても、コロナ放電領域 24においてはコロナ放電による作用などによって、流体液滴の破裂すなわちバーストが生じてしまう。そのため良好な吐出特性を得る良好吐出領域 25 にあるためには、適切な距離に保つことが必要であり、上記したように着弾精度および基板の凹凸を考慮するとノズル
10 基板間距離は $500 \mu m$ 以下に抑えることが望ましい。

距離を一定として、臨界電界境界線 E_c を横切るように、電圧 V_1 、 V_2 、を設定し電圧を切り替えることで、流体液滴の吐出を制御することが可能である。

15 もしくは、電圧を一定にして距離 L_1 、 L_2 を図 14 のように設定し、図 15 のようにノズル 1 から基板 13 までの距離を制御することによっても、流体液滴にかかる電界を変化させ制御することが可能である。

図 16 は、本発明の一実施態様における吐出開始電圧のノズル
20 基板間距離依存性を示した図である。この例では、吐出流体としてハリマ化成（株）の銀ナノベーストを用いた。ノズル径を $2 \mu m$ として、測定した。図 16 より明らかかなように、吐出開始電圧は、ノズル基板間距離の増加に伴い増加する。この結果、例えば印加電圧を $280 V$ で一定に保ったまま、ノズル基板間距離を $200 \mu m$ から $500 \mu m$ へと移動させた場合、吐出限界線を横切るために

吐出の開始・停止が制御可能である。

距離および電圧のどちらか一方を固定した場合に関して述べたが、両者を同時に制御することによっても、吐出の制御は可能である。

5 上記の条件を満たす状態で、例えば矩形波を任意波形発生器 10 により発生させその振動数を連続的に変化させると、ある臨界振動数 f_c が存在し、 f_c 以上の周波数では吐出が起こらない事が明らかになった。この様子を図 17 に示す。

10 振動数に対しても、ある臨界振動数が存在する。この臨界振動数は、振幅電圧、ノズル基板間距離の他に、ノズル径、溶液の表面張力、粘性などに依存する値である。あるノズル基板間距離 L のもとで、振幅一定の連続矩形波の周波数を図 17 の f_1 、 f_2 のように変化させると、 $f < f_c$ の良好吐出領域 27 から $f > f_c$ の吐出不可能領域へと移るために、吐出制御が可能となる。

15 図 18 に示すように、OFF 時にも溶液には ON 時と同じ振幅の振動電場が印加されることで、液表面が振動しノズルの詰まりを防止する一助となっている。

以上述べたように、ノズル基板間距離 L 、電圧 V 、周波数 f 、この三つのパラメーターの一つを変化させることで、オン/オフ制御が可 20 能である。

25 図 19 は、本発明はさらに別の実施態様における吐出開始電圧の周波数依存性を示した図である。この例には、吐出流体としてハリマ化成（株）製の銀ナノペーストを用いた。実験に用いたノズルはガラス製で、ノズル径は約 $2 \mu\text{m}$ である。矩形波の交流電圧を印加していくと、最初 20 Hz の周波数では、ピーク・トゥ・ピークで

、 530 V 程度であった吐出開始電圧が、周波数の増加に伴い増加していく。このため、この例の場合、たとえば印加電圧を 600 V で一定として、周波数を 100 Hz から 1 kHz に変化させると、吐出開始電圧線を横切るために吐出が ON 状態から OFF 状態へと切り替えることができる。即ち周波数の変調による吐出制御が可能である。
 この時、実際の印字結果を比較した場合、印加電圧の大小による制御、すなわち振幅制御方式と比べて、周波数変調方式は時間応答性に優れ、特に休止後の吐出再開時などに、良好な印字結果が得られるという顕著な効果が明らかになった。このような周波数応答性は
 10 、流体の帶電に関する時間応答、即ち誘電応答と関係していると考えられる。

$$\tau = \frac{\epsilon}{\sigma} \quad \dots \quad (20)$$

ここで、 τ : 誘電緩和時間 (sec) 、 ϵ : 流体の比誘電率、 σ : 流体の導電率 ($S \cdot m^{-1}$) である。高応答化するためには、流体の誘電率を下げる、流体の導電率を高めることが有効である。また、交流駆動では正に帶電した溶液、負に帶電した溶液を交互に吐出できるために、特に絶縁性基板使用時に基板上での電荷の蓄積による影響を最小化することが可能で、着弾位置精度と吐出制御性が向上した。

20 図 20 に本発明の一実施態様における吐出開始電圧のパルス幅依存性を示した。ノズルはガラス製で、ノズル内径約 $6 \mu m$ で、流体としてはハリマ化成（株）製の銀ナノペーストを用いた。矩形パルスを用い、パルス周期は 10 Hz で行った。図 20 より、パルス幅

が 5 msec 以下で吐出開始電圧の増加が顕著になる。このことから、銀ナノペーストの緩和時間 τ が約 5 msec であることがわかる。吐出の応答性を高めるためには、流体の導電率を高め、誘電率を低くすることが有効である。

5 (目詰まりの防止、解除)

ノズル 1 先端のクリーニングについては、ノズル 1 内に高圧を付加すると共に、基板 1 3 とノズル 1 先端とを接触させ、固体化した溶液を基板 1 3 にこすりつける方法や、基板 1 3 に接触させることで、ノズル 1 と基板 1 3 間のわずかな間隙に働く毛細管力を利用する 10 ことで行う。

また、溶液充填前にノズル 1 を溶媒に浸し、毛細管力によりノズル 1 内へ溶媒を少量充填することにより、最初のノズルの詰まりを回避できる。また、印字途中に詰まった場合、溶媒中にノズルを浸すことにより除去が可能である。

15 さらに、基板 1 3 上に滴下した溶媒にノズル 1 を浸して、同時に圧力や電圧等を加えることも有効である。

使用する溶液の種類によっていちがいには言えないが、一般的に、低蒸気圧、高沸点の溶媒、たとえばキシレンなどには有効である。

20 また、後に述べるように、電圧の印加方法として交流駆動を用いることで、ノズル内の溶液に攪拌効果を与え均質性を保つとともに、溶媒と溶質の帯電性が著しく異なる場合には、溶液の平均組成よりも溶媒過剰の液滴と、溶質過剰の液滴を交互に吐出することにより、ノズルの詰まりが緩和される。また、溶液の性質に合わせ、溶媒 25 と溶質の帯電特性と、極性、パルス幅を最適化することで、組成の

時間変化を最小化し、長期間安定した吐出特性が維持できた。

(描画位置調整)

X-Y-Z ステージ上に、基板ホルダーを配置し、基板 1 3 の位置を操作することが実用的であるが、これにとらわれず、逆に X-Y-Z ステージ上にノズル 1 を配置することも可能である。
5

ノズル-基板間距離は、位置微調整装置を用いて適当な距離に調整する。

また、ノズルの位置調整は、レーザー測距計による距離データを元に Z 軸ステージをクローズドループ制御により移動させ、 1 μm
10 以下の精度で一定に保つことができる。

(スキャン方法)

従来のラスタスキャン方式では、連続した線を形成する際に、着弾位置精度の不足や、吐出不良などにより配線がとぎれてしまうケースも起こりうる。このため、本実施の形態においては、ラスタス
15 キャン方式に加え、ベクトルスキャン方式を採用した。単ノズルのインクジェットを用いて、ベクトルスキャンにより回路描画を行うこと自体については、例えば、S. B. Fuller et al., Journal of Microelectromechanical systems, Vol. 11, No.1, p.54 (2002) に記載されている。

20 ラスタスキャン時には、コンピュータ画面上で対話式に描画箇所を指定できるような新たに開発した制御ソフトを用いた。また、ベクトルスキャンの場合も、ベクトルデータファイルを読み込むことで、自動的に複雑パターン描画が可能である。ラスタスキャン方式としては、通常のプリンタによって行われている方式を適宜用いる
25 ことができる。また、ベクトルスキャン方式としては、通常のプロ

ツタで用いられている方式を適宜用いることができる。

例えば、使用ステージとして、シグマ光機製の S G S P - 2 0 - 3 5 (X Y) と、 M a r k - 2 0 4 コントローラーを用い、また、制御用ソフトウェアとしてナショナルインスツルメンツ製の 5 L a b v i e w を使用して、自作し、ステージの移動速度を $1 \mu\text{m}/\text{sec}$ ~ $1 \text{mm}/\text{sec}$ の範囲内でもっとも良好な描画となるよう 10 に調整した場合を考える。この場合、ステージの駆動は、ラスター スキャンの場合は、 $1 \mu\text{m}$ ~ $1 0 0 \mu\text{m}$ ピッチで移動させその動きに連動させ、電圧パルスにより吐出を行うことができる。また、ベ クトルスキャンの場合はベクトルデータに基づき、連続的にステー 15 ジを移動させることができる。ここで用いられる基板としては、ガラス、金属（銅、ステンレスなど）、半導体（シリコン）、ポリイミド、ポリエチレンテレフタレートなどが挙げられる。

(基板表面状態の制御)

従来、金属超微粒子（例；ハリマ化成のナノペースト）などを、 15 ポリイミド上にパターンニングを行おうとすると、ポリイミドの親水性によりナノ粒子のパターンが崩れ、微細な細線のパターンニングに支障を來していた。同様の問題は他の基板を用いる場合でも遭遇する問題である。

こうした問題を回避するため、例えば、フッ素プラズマ処理などの界面エネルギーを利用した処理を行い、基板上に予め親水性、疎水性などの領域をパターンニングする方法が従来行われている。 20

しかし、この方法では前もって基板上にパターンニング処理が必要なため、せっかくの直接回路形成方法であるインクジェットのメ 25 リットが生かしきれない。

そこで、本実施態様においては、新たに、基板上に一様にポリビニルフェノール（PVP）エタノール溶液を薄くスピンコートし、表面改質層を形成することで従来の問題を解決するものである。PVPは、ナノペーストの溶媒（テトラデカン）に対し、可溶性である。そのため、ナノペーストをインクジェットした際に、着弾位置においてナノペーストの溶媒が表面改質層のPVP層を浸食し、着弾位置で広がらずにきれいに安定化する。ナノペーストは、インクジェット後に約200°Cで溶媒をとばし、焼結させることで、金属電極として使用できるようになるが、本発明の実施の形態による表面改質方法によれば、この熱処理によって影響を受けず、また、ナノペーストに対し（すなわち電気導電性に対し）悪影響を及ぼすことはない。

（超微細流体ジェット装置による描画例）

図21は、本発明の超微細流体ジェット装置による超微細ドット形成例を示したものである。図は、蛍光色素分子の水溶液をシリコン基板上に配列させたもので、 $3\mu\text{m}$ 間隔で、印字してある。図21の下部は、同ースケールでの、大きさの指標を示したものであるが、大目盛りが $100\mu\text{m}$ 、小目盛りが $10\mu\text{m}$ であり、 $1\mu\text{m}$ 以下すなわちサブミクロンの微細なドットを規則正しく配列させることができた。詳細にみると、ドットの間隔が不均衡箇所もみられるが、これは位置決めに用いているステージのバックラッシュ等の機械的な精度に依存したものである。本発明により実現される液滴は超微細であるために、インクに用いる溶媒の種類にもよるが、基板に着弾すると瞬間に蒸発し、液滴は瞬間にその場に固定される。この時の乾燥速度は従来技術によって生成されるような数十 μm のサイズの液滴が乾燥する速度に比べ、桁違いに速い。これは、液滴の微

細化により蒸気圧が著しく高くなるためである。ピエゾ方式などを用いた従来技術では、本発明ほどの微細ドットの形成は困難で、また着弾精度も悪いために、対策として予め基板上に親水性、疎水性のパターンニングを行われている（例えば、H. Shirvinghaus et al., Science, Vol.290, 15 December (2000), 2123-2126）。この方法では、予備処理が必要なため、基板に直接印字が可能というインクジェット方式の利点が損なわれてしまうという問題があるが、本発明においてもこのような方法を取り入れることで、さらに位置精度の向上を図ることも可能である。

図22は、本発明の超微細流体ジェット装置による配線パターンの描画例を示したものである。ここでは、溶液として、代表的な導電性高分子であるポリパラフェニレンビニレン(PPV)の可溶性誘導体である、MEH-PPVを用いた。線幅は約 $3\mu m$ で $10\mu m$ 間隔で描画している。厚さは約 $300nm$ である。流体ジェット装置を用いた配線パターンの描画自体については、例えば、H. Shirvinghaus et al., Science Vol. 280, p.2123 (2000)や、下田達也、Material stage, Vol. 2, No.8, p19 (2002)に記載されている。

図23は、本発明の超微細流体ジェット装置による金属超微粒子の配線パターン形成例を示したものである。ナノペーストを用いた線の描画自体については、例えば、大東良一他、Material stage, Vol.2, No.8, p.12 (2002)に記載されている。溶液は、金属銀超微粒子(ナノペースト：ハリマ化成製)で、線幅は $3.5\mu m$ で $1.5\mu m$ 間隔で描画している。ナノペーストは、粒径が数nmの独立分散金属超微粒子に特殊な添加剤を加えたもので、室温では粒子同士は結合しないが、温度を少し上げることで構成金属の融点より遙かに低い

温度で焼結が起こる。描画後、約 200°C にて熱処理を施し銀の細線パターンを形成し、良好な導通性を確認した。

図 2 4 は、本発明の超微細流体ジェット装置によるカーボンナノチューブおよびその前駆体ならびに触媒配列例を示したものである
5 。流体ジェット装置を用いたカーボンナノチューブおよびその前駆体ならびに触媒配列の形成自体については、H. Ago et al., Applied Physics Letters, Vol.82, p.811 (2003)に記載されている。カーボンナノチューブ触媒は鉄、コバルト、ニッケルなどの遷移金属の超微粒子を界面活性剤を用いて有機溶剤などに分散させた
10 ものである。遷移金属を含む溶液例えば第 2 塩化鉄の溶液なども同様に扱える。触媒はドット径は約 20 μm で 75 μm 間隔で描画している。描画後、常法に従いアセチレン、不活性ガス混合気流中で反応させ、該当部分に選択的にカーボンナノチューブを生成させた。こうしたナノチューブアレイは、電子放出性の良さを生かして電解放出型ディスプレーの電子線や、電子素子、などの用途が考えられる
15 。
。

図 2 5 は、本発明の超微細流体ジェット装置による強誘電性セラミックスおよびその前駆体のパターンニング例を示したものである。
20 溶媒は、2-メトキシエタノール (2-methoxyethanol) である。ドット径は 50 μm で 100 μm 間隔で描画している。また、ラスタスキヤンにより、ドットを格子状に配列させたり、ベクトルスキヤンによって三角格子や六角格子なども描写できた。また、電圧や波形などを調整することにより、ドット径が 2 μm ~ 50 μm のもの、あるいは、一辺が 15 μm、太さ 5 μm の微細パターンを得ることが
25 できた。

流体液滴の運動エネルギーなどを制御することにより、図25のような立体構造を形成することが可能で、これを用いて、アクチュエーター、メモリーアレイなどに応用することが可能である。

図26は、本発明の超微細流体ジェット装置による高分子の高配向化例を示したものである。溶液として、代表的な導電性高分子である、ポリパラフェニレンビニレン(PPV)の可溶性誘導体である、MEH-PPV(poly[2-methoxy-5-(2'-ethyl-hexyloxy)]-1,4-phenylenevinylene)を用いた。線幅は3μmで描画している。厚さは約300nmである。写真は偏光顕微鏡によるもので、クロスニコルにより撮影したもので、直交するパターンに明暗がついているのは、分子が線の方向に配向していることを示している。導電性高分子として、このほか、P3HT(poly(3-hexylthiophene)), R0-PPV, ポリフルオレン誘導体等が使用可能である。また、これらの導電性高分子の前駆体についても同様に配向化可能である。このようなパターンニングされた有機分子は、有機電子素子や、有機配線、光導波路などとして使用可能である。導電性高分子のパターンニング自体については、例えば、村田和広、Material stage, Vol.2, No.8, p.23(2002), K. Murata and H. Yokoyama, Proceedings of the ninth international display workshops, (2002), p.445に記載されている。

図27(a)及び(b)は、本発明の超微細流体ジェット装置による高分子およびその前駆体の高配向化の一例を示したものである。図27(a)に示すように、本ジェット流体による流体液滴32は、非常に小さいために、基板着弾後、直ちに蒸発が起こり、溶媒に溶解していた溶質(この場合は、導電性高分子)は凝縮し固化する。

ジェット流体により形成される液相領域は、ノズル 3 1 の移動に伴い移動する。この際、固液界面（遷移領域）3 3 における顕著なドラッギング効果（移流集積効果）により、高分子 3 4 の高配向化が実現した。従来このような高配向化は、もっぱらラビングによる方法がとられており、局所的に配向させることなどは著しく困難であった。⁵また、図 27 (b) は、インクジェット印刷により線などを形成し、続いて超微細ジェット流体装置によって、溶媒 3 2 のみを吐出し配向させた場合の例を示している。配向させたい部分に局所的に溶媒を吹き付けノズル 3 1 を複数回走査することで、固液界面（遷移領域）3 3 におけるドラッギング効果及びゾーンメルトにより、可溶性高分子 3 6 が秩序化し配向することが明らかになった。¹⁰実際、MEH-PPV の p-キシレン溶液、クロロフォルム溶液、ジクロロベンゼン溶液などを用いた実験により効果が確かめられた。

図 28 は、本発明の超微細流体ジェット装置によるゾーンリファイニングの一例を示したものである。固液界面において物質が移動する現象自体は、例えば、R. D. Deegan, et al., Nature, 389, 827(1997)などに記載がされている。図 27 (a) 及び (b) で述べたと同様に、たとえば高分子パターンなどの上を、超微細流体ジェット装置を用いて、溶媒 3 5 を吐出しながらノズル 3 1 を走査し液相領域を移動させると、溶解度の違いにより、不純物 3 8 などが液相領域 3 7 に溶け込むことにより、ノズルの移動後は不純物溶質濃度は減少する。これは、ちょうど無機半導体の精製に用いられるゾーンメルトあるいはゾーンリファイニングと同様の効果によるもので、従来の場合は無機半導体の場合には熱によって部分的に溶解さ¹⁵せるが、本例の場合はジェット流体によって部分的に溶解させるも²⁰

のである。本発明においては、基板上で精製できる点が大きな特徴である。

図29は、本発明の超微細流体ジェット装置によるマイクロビーズマニピュレーションの一例を示したものである。ここで、31は5 ノズル、40は微細液相領域、41は溶媒のジェットである。薄い水の幕などにおいて局所的に水が蒸発する場所があると、その部分に周りから激しく溶液が流れ込み、その流れによって粒子が集積する移流集積といわれる現象が知られている。超微細ジェット流体装置を用いて、このような流れを制御して起こさせることで、シリカ10 ビーズなどのマイクロビーズ39の操作制御が可能である。移流集積自体については、例えば、S. I. Matsushita et al., langmuir, 14, p.6441 (1998)に記載されている。

(超微細流体ジェット装置の適用例)

次に、本発明の超微細流体ジェット装置は、以下の装置に好ましく15 適用することできる。

〔アクティプタッピング〕

図30(a)～(g)は、本発明の超微細流体ジェット装置を用いたアクティプタッピング装置の一例について示したもので、ノズル1は基板13に対して垂直に支持し、ノズル1を基板13に対し20 接触させる。この時のタッピング動作は、アクチュエータなどにより能動的に行う。ノズル1を基板13に対して接触させて微妙なパターンニングが可能になる。

例えば、カンチレバー型のノズルを、ナリシゲ製GD-1ガラスキャビラリーを加熱延伸し、その後ヒーターにより先端部を数十ミ25 クロン折り曲げることにより作製し、溶液に蛍光色素（ゼブラ製蛍

光ペンのインクを10倍程度に希釈したもの)を用い、シリコン基板上に単一電圧パルス、交流電圧などにより、当該カンチレバーが基板上に吸引され、蛍光色素が基板上に印字されることが確認できた。

- 5 さらに、この方法の特徴的なことは、適当な溶液、例えば、ポリビニルフェノールのエタノール溶液を使用した場合図30(a)～(e)に示されるように、基板13とノズル1との接触時に微妙な直流電圧を印加すると、溶液がノズル内で凝縮しノズル1の引き上げに伴い、図30(g)に示されるように立体構造が形成される。
- 10 図31は、本発明の超微細流体ジェット装置を用いたアクティブタッピング装置による立体構造形成例を示したものである。溶液として、ポリビニルフェノール(PVP)のエタノール溶液を用いた。この例の場合、得られた構造は、直径 $2\mu\text{m}$ 径の円柱状で高さ約300 μm に達し、それを $25\mu\text{m} \times 75\mu\text{m}$ の格子状に配列させることに成功した。こうして形成された立体構造物は、さらに樹脂等で型取りし鑄型として用いることにより、従来の機械的切削加工では実現が難しかった微細構造体や、微細ノズルを作ることが可能である。
- 15

[セミコンタクトプリント]

- 20 図32(a)～(c)は、本発明の超微細流体ジェット装置を用いたセミコンタクトプリント装置について示したもので通常、細いキャピラリー形状のノズル1は基板13に対し垂直に保持されるが、このセミコンタクトプリント装置においては、ノズル1を基板13に対し斜めに配置したり、ノズル1先端を 90° 曲げて横向きに保持し、電圧を印加すると、キャピラリーが非常に細いために、基板13とノズル1の間に働く静電力によって、ノズル1が基板13
- 25

に接触する。この時に、ノズル1の先端程度の大きさで基板13上へのプリントが行われる。この場合、静電力によるものであるが、磁気力や、モーター、ピエゾなどによるアクティブな方法も考えられる。

5 図32(a)は従来のコンタクトプリント法でのみ必要なプロセスで、版に目的物質を転写するプロセスを表している。パルス電圧投入後、図32(b)に示されるようにキャピラリーは運動を開始し基板に接触するが、この時キャピラリー先端のノズル1部には、溶液が存在する。図32(c)に示されるように、接触後はノズル1と基板13との間に働く毛細管力により、溶液は基板13上へと移動する。この時にノズル1のつまりも解消される。ノズル1は基板13に溶液を介して接触するが、直接接触するわけではない（この状態を指して「セミコンタクトプリント」という。）ので、ノズル1が摩耗することはない。

15 このように、従来型静電吸引型インクジェットは、ノズルに印加する電圧と、ノズル-基板間（または、ノズル-対抗電極間）の距離によってもたらされる電場によって、表面不安定性が起こる事が条件である。また、従来型インクジェットでは、1000V以下の駆動電圧は難しかった。

20 これに対し、本発明は従来型静電吸引型インクジェットのノズル径以下のノズルを対象とするものである。そして、微細ノズルほど、ノズル先端部での電界集中効果が高いことを利用するものである（微細化、低電圧化）。また、微細ノズルほどコンダクタンスが低くなることを利用するものである（微細化）。また、電界による加速を利用するものである（位置精度）。また、鏡像力を利用するも

のである（絶縁性基板、位置精度）。また、誘電応答効果を利用するものである（スイッチング）。また、帶電による蒸発の緩和を利用するものである（位置精度の向上、微細化）。さらに、エレクトロウェッティング効果を利用するものである（吐出力の向上）。

5 本発明によれば、以下の利点を有する。

（1）従来のインクジェット方式では困難であった、超微細ノズルによる超微細ドットの形成が可能となる。

（2）従来のインクジェット方式では困難であった、微細液滴化と着弾精度の向上の両立を可能とする。

10 （3）従来の静電吸引型インクジェット方式では困難であった、駆動電圧の低下を図ることができる。

（4）駆動電圧が低いことと、単純な構造のため、従来の静電吸引型インクジェットでは難しかった高密度のマルチノズル化が容易となる。

15 （5）対向電極を省くことが可能となる。

（6）従来の静電吸引型インクジェット方式では難しかった、低電導性液体が使用可能となる。

（7）微細ノズルを採用することで、電圧の制御性が増大する。

20 （8）従来のインクジェット方式では困難であった、厚膜の形成が可能となる。

（9）ノズルを電気絶縁体で形成し、ノズル内の溶液に浸されるよう電極を配置、または、ノズル内にメッキもしくは蒸着により電極を形成したことにより、ノズルを電極として利用することができる。また、さらに、ノズルの外側に電極を設けることにより、

25 エレクトロウェッティング効果による吐出制御を行うことができる

。

(10) ノズルをガラス製の微細キャピラリーチューブとすると、低コンダクタンス化が容易になる。

5 (11) 低コンダクタンスの流路をノズルに接続するか、またはノズル自身を低コンダクタンスの形状にしたことにより超微細液滴サイズを実現することができる。

(12) ガラス基板などの絶縁性基板の使用が可能となり、また、基板を導電性材料基板とすることも可能である。

10 (13) ノズルと基板との距離を $500\mu\text{m}$ とすることによって、着弾精度を向上させつつ、基板上の凹凸とノズル先端との接触を避けることができる。

(14) 基板を導電性または絶縁性の基板ホルダーに載置すると基板の取換えが容易になる。

15 (15) ノズル内の溶液に圧力を付加するとコンダクタンスを調整などを容易に行うことができる。

(16) 任意波形電圧を用いて、極性とパルス幅を溶液の特性に最適化することで、吐出流体の組成の時間変動を最小化できる。

(17) 任意波形電圧発生装置を設けることにより、パルス幅、電圧を変えることでドットサイズを変えることが可能である。

20 (18) 印加する任意波形電圧を直流、パルス波形、交流のいずれにすることができる。

(19) 交流駆動することにより、ノズル詰まりが減少し、安定吐出が持続するようになる。

25 (20) 交流駆動により、絶縁性基板上での電荷の蓄積を最小化することが可能で、着弾精度の向上と、吐出制御性が増大する。

- (21) 交流電圧を利用することにより、基板上でのドットの広がり、にじみなどの現象を最小限にすることができる。
- (22) 周波数変調による On/Off 制御によりスイッチング特性が向上する。
- 5 (23) ノズルに印加する任意波形電圧を一定領域において駆動することにより静電的な力により流体の吐出を行うことができる。
- (24) 印加する任意波形電圧が 700V 以下であると直径 25 μm のノズルで吐出を制御できる。また、500V 以下であると直径 10 μm で吐出を制御できる。
- 10 (25) ノズルと基板間の距離を一定にし、印加する任意波形を制御することにより流体液滴の吐出を制御するとノズルと基板間の距離を変化させずに流体液滴の吐出を制御することが可能である。
- (26) 印加する任意波形を一定にし、ノズルと基板間の距離を制御することにより流体液滴の吐出を制御すると、電圧を一定のまま流体液滴の吐出を制御することが可能である。
- 15 (27) ノズルと基板間の距離および印加する任意波形を制御することにより流体液滴の吐出を制御すると任意の距離と電圧で流体液滴の吐出のオンオフ制御することが可能である。
- (28) 印加する任意波形を交流とし、該交流電圧の振動数を制御することによりノズル端面における流体のメニスカス形状を制御し、流体液滴の吐出を制御すると良好な印字が可能である。
- 20 (29) $f = \sigma / 2\pi\varepsilon$ で表される周波数を挟む様な周波数 f で変調することによりオンーオフ吐出制御を行うと、一定のノズル基板間距離 L のもとで、周波数の変調により吐出制御が可能である。
- 25 (30) 単一パルスによって吐出する場合、時定数 τ 以上のパルス

幅 Δt を印可すると液滴とすることができます。

(32) 駆動電圧印加時の単位時間当たりの流量が $10^{-10} \text{ m}^3/\text{s}$ 以下となるように設定すると吐出される微小流量を精密制御することができる。

5 (33) 配線パターンの形成に用いると微細な線幅で微細間隔を有する配線パターンを形成できる。

(34) 金属超微粒子の配線パターンの形成に用いると良好な導通性を有する細線パターンを形成することができる。

10 (35) カーボンナノチューブおよびその前駆体ならびに触媒配列の形成に用いると触媒の配置によるカーボンナノチューブ等の基板上での局所的な生成ができる。

(36) 強誘電性セラミックスおよびその前駆体のパターンニングの形成に用いることアクチュエーターなどに応用することが可能な立体構造を形成できる。

15 (37) 高分子およびその前駆体の高配向化に用いると高分子の配向など、高次構造の形成が可能となる。

(38) ゾーンリファイニングに用いると基板上で精製できゾーンメルトによる溶質中不純物の濃縮ができる。

20 (39) マイクロビーズマニピュレーションに用いるとシリカビーズなど微小球等のハンドリングを可能とする。

(40) ノズルを基板に対してアクティブラッピングさせると微妙なパターンニングが可能になる。

(41) 立体構造の形成に用いると微細な立体構造の形成ができる。

25 (42) ノズルを基板に対して斜めに配置するとセミコンタクト

リントを行うことができる。

(43) ベクトルスキャン方式を採用すると連続した線を形成する際に、配線がとぎれることがほとんど起こらない。

(44) ラスタスキャン方式を採用すると走査線を用いて1枚の画像を表示することができる。

(45) 基板上にPVPエタノール溶液をスピンドルコートして基板表面の改質が容易となる。

産業上の利用可能性

10 以上のように、本発明の超微細流体ジェット装置は、従来のインクジェット方式では困難であった、超微細ノズルによる超微細ドットの形成が可能となり、ドット形成、金属微粒子による配線パターン形成、強誘電性セラミックスパターンニング形成あるいは導電性高分子配向形成などに利用することができる。

15

本発明をその実施態様とともに説明したが、我々は特に指定しない限り我々の発明を説明のどの細部においても限定しようとするものではなく、添付の請求の範囲に示した発明の精神と範囲に反することなく幅広く解釈されるべきであると考える。

請　求　の　範　囲

1. 溶液が供給される超微細径のノズルの先端に近接して基板を配設するとともに、前記ノズル内の溶液に任意波形電圧を印加して

5 前記基板表面に超微細径の流体液滴を吐出する超微細流体ジェット装置であって、前記ノズルの内径を $0.01 \mu\text{m} \sim 25 \mu\text{m}$ とし、ノズル先端に集中する集中電界強度を高めることにより、印加する電圧を低電圧化したことを特徴とする超微細流体ジェット装置。

10 2. 前記ノズルを電気絶縁材で形成し、ノズル内の溶液に浸されるように電極を配置、または、ノズル内にメッキもしくは蒸着により電極を形成したことを特徴とする請求項 1 記載の超微細流体ジェット装置。

15 3. 前記ノズルを電気絶縁材で形成し、前記ノズル内に電極を挿入あるいはメッキ形成するとともに前記ノズルの外側に電極を設けたことを特徴とする請求項 1 記載の超微細流体ジェット装置。

20 4. 前記ノズルがガラス製の微細キャピラリーチューブであることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の超微細流体ジェット装置。

25 5. 低コンダクタンスの流路を前記ノズルに接続するか、または前記ノズル自身を低コンダクタンスの形状にしたことを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の超微細流体ジェット装置。

6. 前記基板が導電性材料または絶縁性材料により形成されたこととを特徴とする請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の超微細流体ジェット装置。

5

7. 前記ノズルと前記基板との距離が 500 μm 以下であることを特徴とする請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載の超微細流体ジェット装置。

10 8. 前記基板を導電性または絶縁性の基板ホルダーに載置したこととを特徴とする請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の超微細流体ジェット装置。

15 9. 前記ノズル内の溶液に圧力を付加するようにしたことを特徴とする請求項 1～8 のいずれか 1 項に記載の超微細流体ジェット装置。

10. 前記印加する電圧を 1000 V 以下とすることを特徴とする請求項 1～9 のいずれか 1 項に記載の超微細流体ジェット装置。

20

11. 前記ノズル内電極または前記ノズル外側電極に任意波形電圧を印加することを特徴とする請求項 2～10 のいずれか 1 項に記載の超微細流体ジェット装置。

25 12. 前記印加する任意波形電圧を発生する任意波形電圧発生裝

置を設けたことを特徴とする請求項 1 1 記載の超微細流体ジェット装置。

13. 前記印加する任意波形電圧を直流としたことを特徴とする
5 請求項 1 1 または請求項 1 2 記載の超微細流体ジェット装置。

14. 前記印加する任意波形電圧をパルス波形としたことを特徴
とする請求項 1 1 または請求項 1 2 記載の超微細流体ジェット装置
。

10

15. 前記印加する任意波形電圧を交流としたことを特徴とする
請求項 1 1 または請求項 1 2 記載の超微細流体ジェット装置。

16. 前記ノズルに印加する任意波形電圧 V (volt) を

$$h \sqrt{\frac{\gamma\pi}{\epsilon_0 d}} > V > \sqrt{\frac{\gamma kd}{2\epsilon_0}} \quad \dots (15)$$

15

で表される領域において駆動することを特徴とする請求項 1 ~ 1 5
のいずれか 1 項に記載の超微細流体ジェット装置。

ただし、 γ : 流体の表面張力 (N/m) 、 ϵ_0 : 真空の誘電率 (F/m) 、 d : ノズル直径 (m) 、 h : ノズル - 基板間距離 (m) 、
20 k : ノズル形状に依存する比例定数 ($1.5 < k < 8.5$) とする。

17. 前記印加する任意波形電圧が 700V 以下であることを特
徴とする請求項 1 ~ 1 6 のいずれか 1 項に記載の超微細流体ジェッ

ト装置。

18. 前記印加する任意波形電圧が 500V 以下であることを特徴とする請求項 1～16 のいずれか 1 項に記載の超微細流体ジェット装置。
5

19. 前記ノズルと前記基板間の距離を一定にするとともに前記印加する任意波形電圧を制御することにより流体液滴の吐出を制御するようにしたことを特徴とする請求項 1～18 のいずれか 1 項に記載の超微細流体ジェット装置。
10

20. 前記印加する任意波形電圧を一定にするとともに前記ノズルと前記基板間の距離を制御することにより流体液滴の吐出を制御するようにしたことを特徴とする請求項 1～18 のいずれか 1 項に記載の超微細流体ジェット装置。
15

21. 前記ノズルと前記基板間の距離および前記印加する任意波形電圧を制御することにより流体液滴の吐出を制御するようにしたことを特徴とする請求項 1～18 のいずれか 1 項に記載の超微細流体ジェット装置。
20

22. 前記印加する任意波形電圧を交流とし、該交流電圧の振動数を制御することによりノズル端面における流体のメニスカス形状を制御し、流体液滴の吐出を制御するようにしたことを特徴とする請求項 15 記載の超微細流体ジェット装置。
25

23. 吐出制御を行う際の動作周波数を、

$$f = \sigma / 2 \pi \epsilon$$

で表される周波数を挟む様な周波数 f (Hz) で変調することによりオンーオフ吐出制御を行うことを特徴とする請求項 1～22 のいずれか 1 項に超微細流体ジェット装置。

ただし、 σ ：流体の導電率 ($S \cdot m^{-1}$)、 ϵ ：流体の比誘電率とする。

10 24. 単一パルスによって吐出する場合、

$$\tau = \frac{\epsilon}{\sigma} \quad \dots \quad (20)$$

により決まる時定数 τ 以上のパルス幅 Δt を印加することを特徴とする請求項 1～22 のいずれか 1 項に超微細流体ジェット装置。

15 ただし、 ϵ ：流体の比誘電率、 σ ：流体の導電率 ($S \cdot m^{-1}$) とする。

25. 円筒状の流路における流量 Q が、

$$Q = \frac{4\pi d^3}{\eta L} \left(\frac{2\epsilon_0 V^2}{kd} - \gamma \right) \quad \dots \quad (19)$$

で表されるものにおいて、駆動電圧印加時の単位時間当たりの流量 20 が $10^{-10} m^3/s$ 以下となるように設定することを特徴とする請求項 1～22 のいずれか 1 項に超微細流体ジェット装置。

ただし、 d ：流路の直径（m）、 η ：流体の粘性係数（Pa・s）、 L ：流路の長さ（m）、 ϵ_0 ：真空の誘電率（F・m⁻¹）、 V ：印加電圧（V）、 γ ：流体の表面張力（N・m⁻¹）、 k ：ノズル形状に依存する比例定数（ $1.5 < k < 8.5$ ）とする。

5

26. 配線パターンの形成に用いることを特徴とする請求項1～25のいずれか1項に記載の超微細流体ジェット装置。

27. 金属超微粒子の配線パターンの形成に用いることを特徴とする請求項1～25のいずれか1項に記載の超微細流体ジェット装置。
10

28. カーボンナノチューブおよびその前駆体ならびに触媒配列の形成に用いることを特徴とする請求項1～25のいずれか1項に記載の超微細流体ジェット装置。
15

29. 強誘電性セラミックスおよびその前駆体のパターンニングの形成に用いることを特徴とする請求項1～25のいずれか1項に記載の超微細流体ジェット装置。

20

30. 高分子およびその前駆体の高配向化に用いることを特徴とする請求項1～25のいずれか1項に記載の超微細流体ジェット装置。

25 31. ゾーンリファイニングに用いることを特徴とする請求項1

～25のいずれか1項に記載の超微細流体ジェット装置。

32. マイクロビーズマニピュレーションに用いることを特徴とする請求項1～25のいずれか1項に記載の超微細流体ジェット装置。
5

33. 前記ノズルを前記基板に対してアクティブタッピングさせることを特徴とする請求項1～32のいずれか1項に記載の超微細流体ジェット装置。

10

34. 立体構造の形成に用いたことを特徴とする請求項33記載の超微細流体ジェット装置。

35. 前記ノズルを前記基板に対して斜めに配置することを特徴とする請求項1～32のいずれか1項に記載の超微細流体ジェット装置。
15

36. ベクトルスキャン方式を採用したことを特徴とする請求項1～35のいずれか1項に記載の超微細流体ジェット装置。

20

37. ラスタスキャン方式を採用したことを特徴とする請求項1～35のいずれか1項に記載の超微細流体ジェット装置。

38. 前記基板上にポリビニルフェノール(PVP)エタノール溶液
25 をスピンドルコートして基板の表面を改質したことを特徴とする請求項

1～3 7 のいずれか 1 項に記載の超微細流体ジェット装置。

1 / 29

Fig. 1 (a)

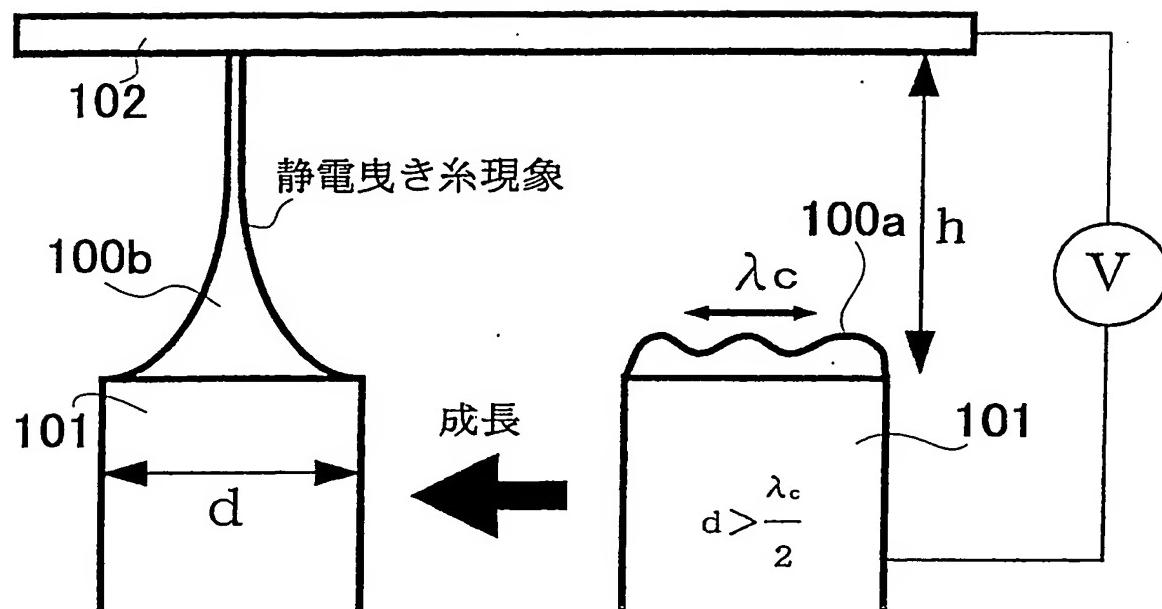
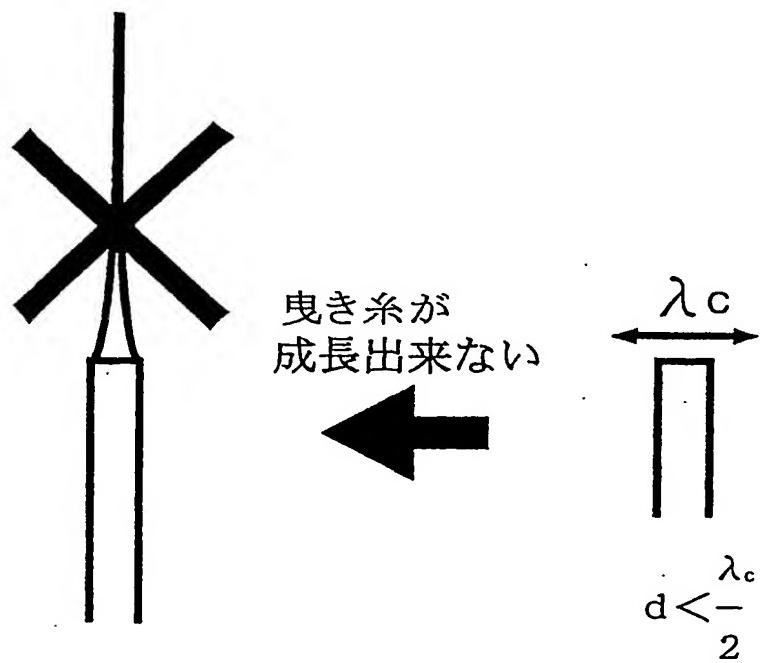
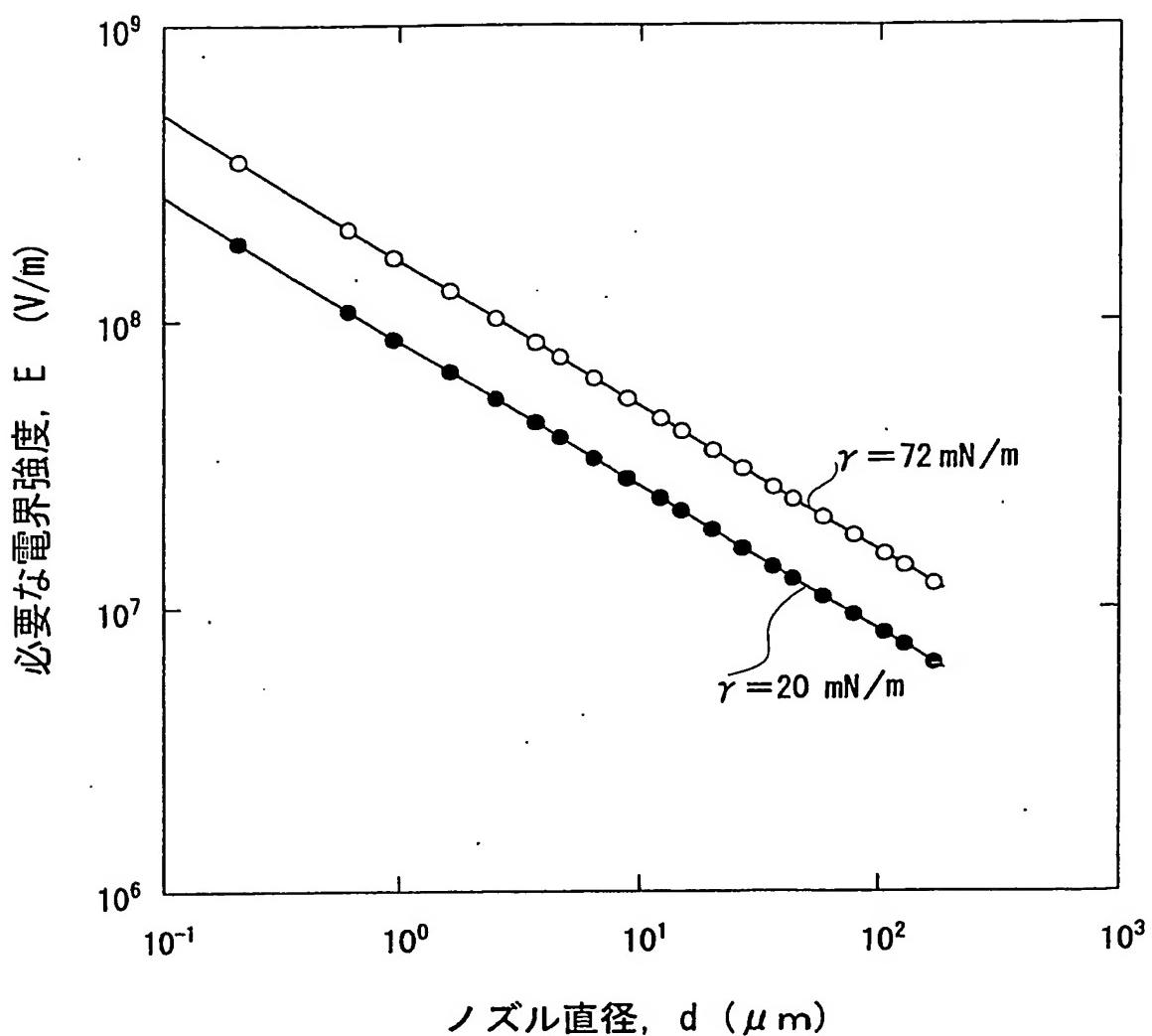


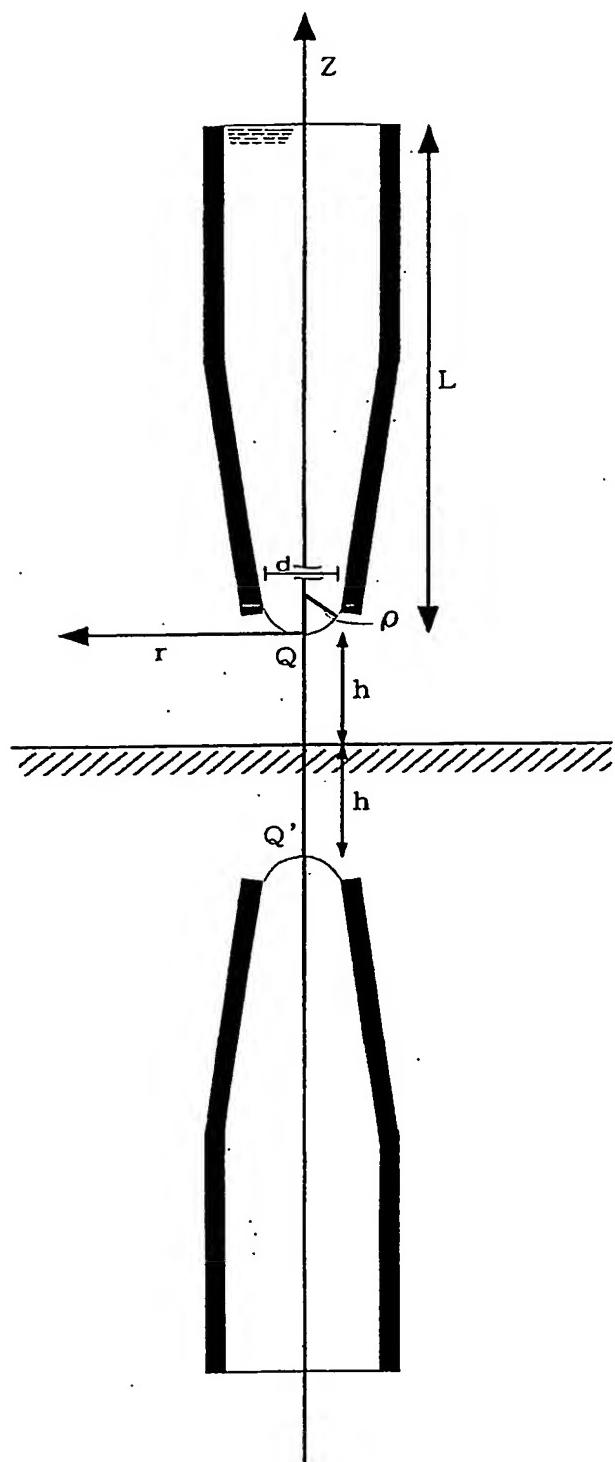
Fig. 1 (b)



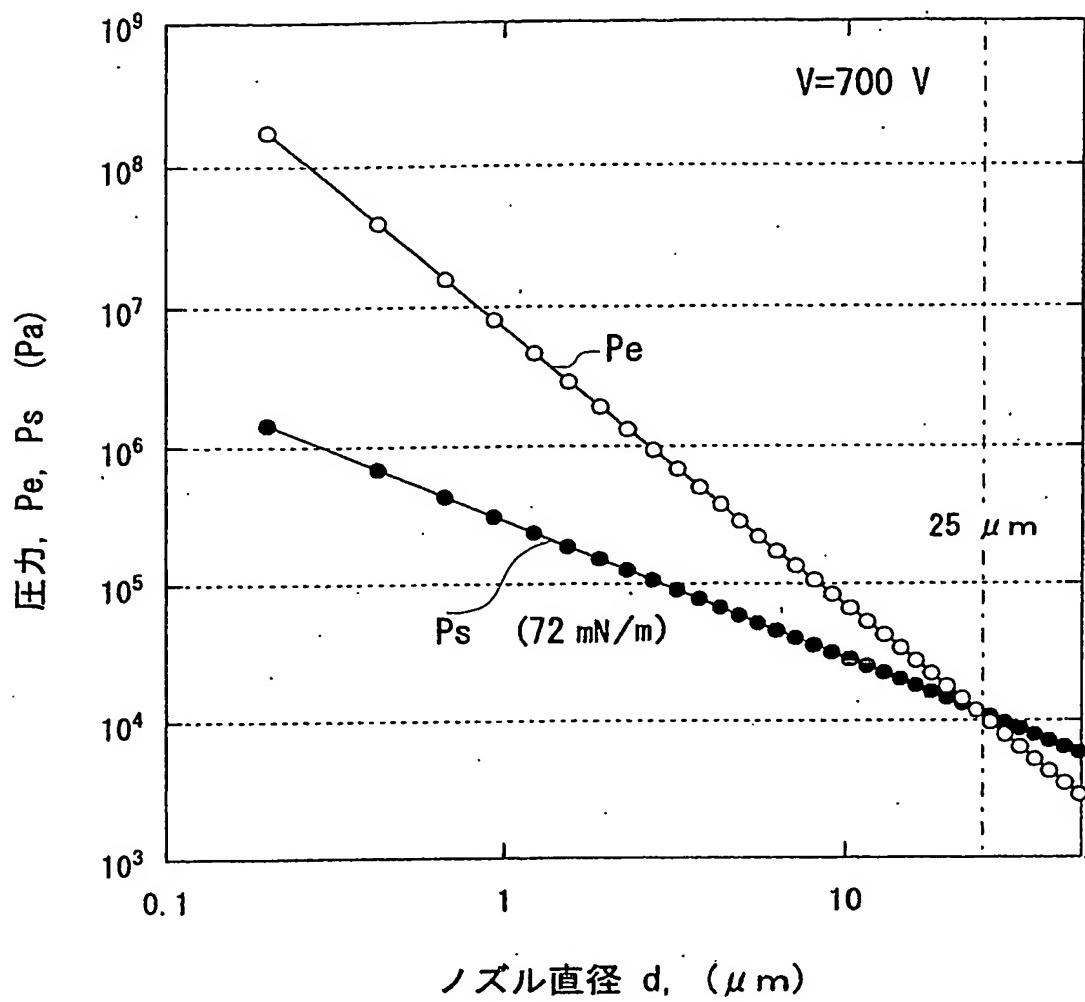
2/29
Fig. 2



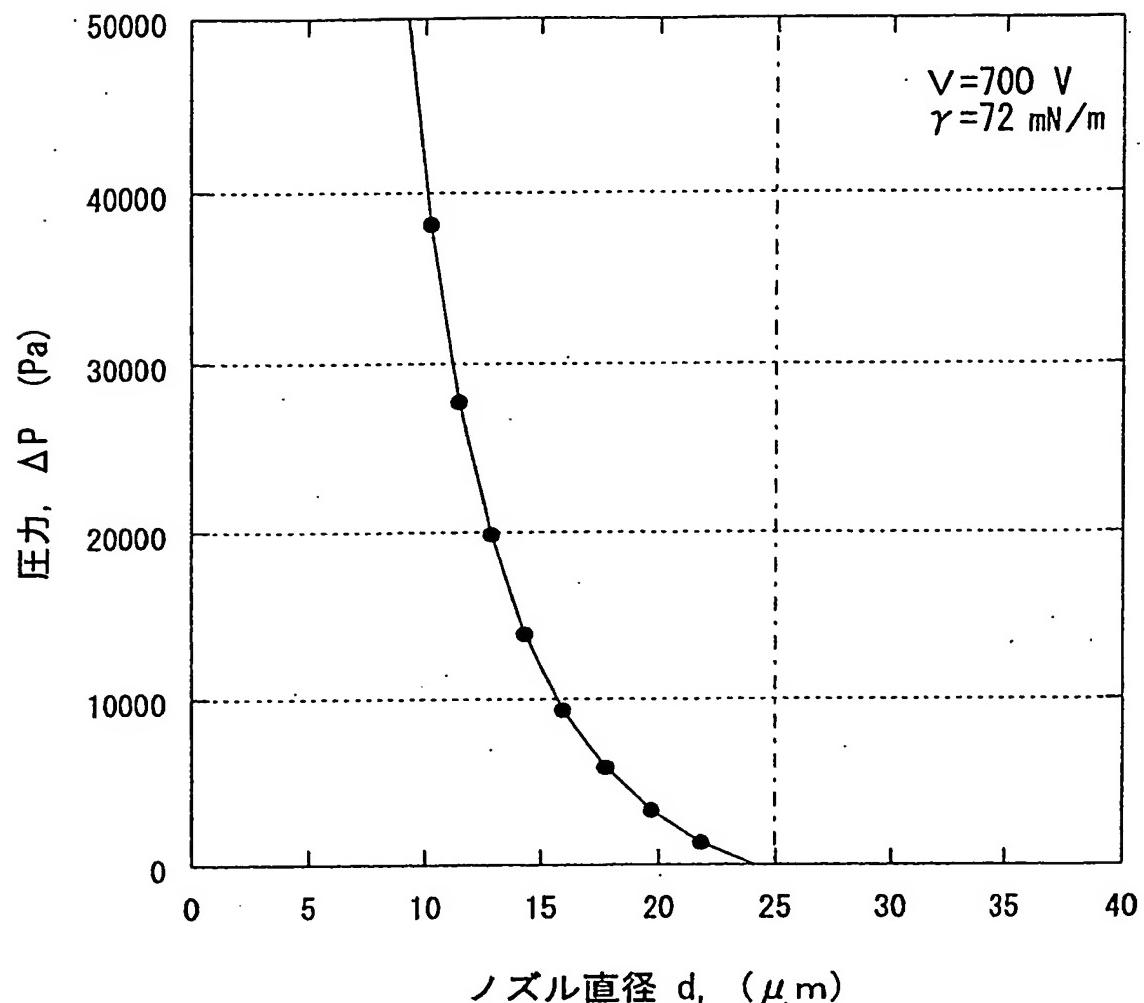
~~3/29~~
Fig. 3



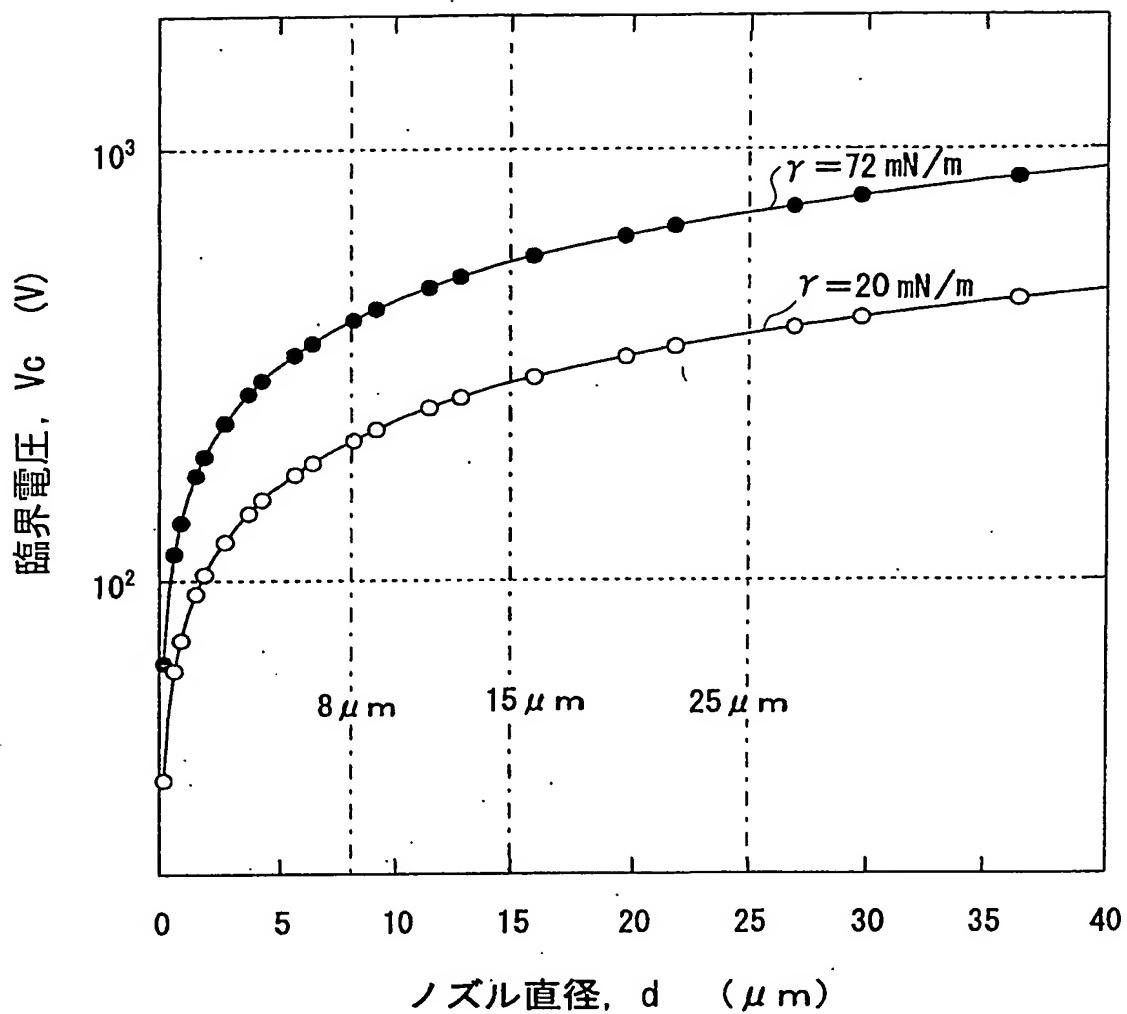
4/29
Fig. 4



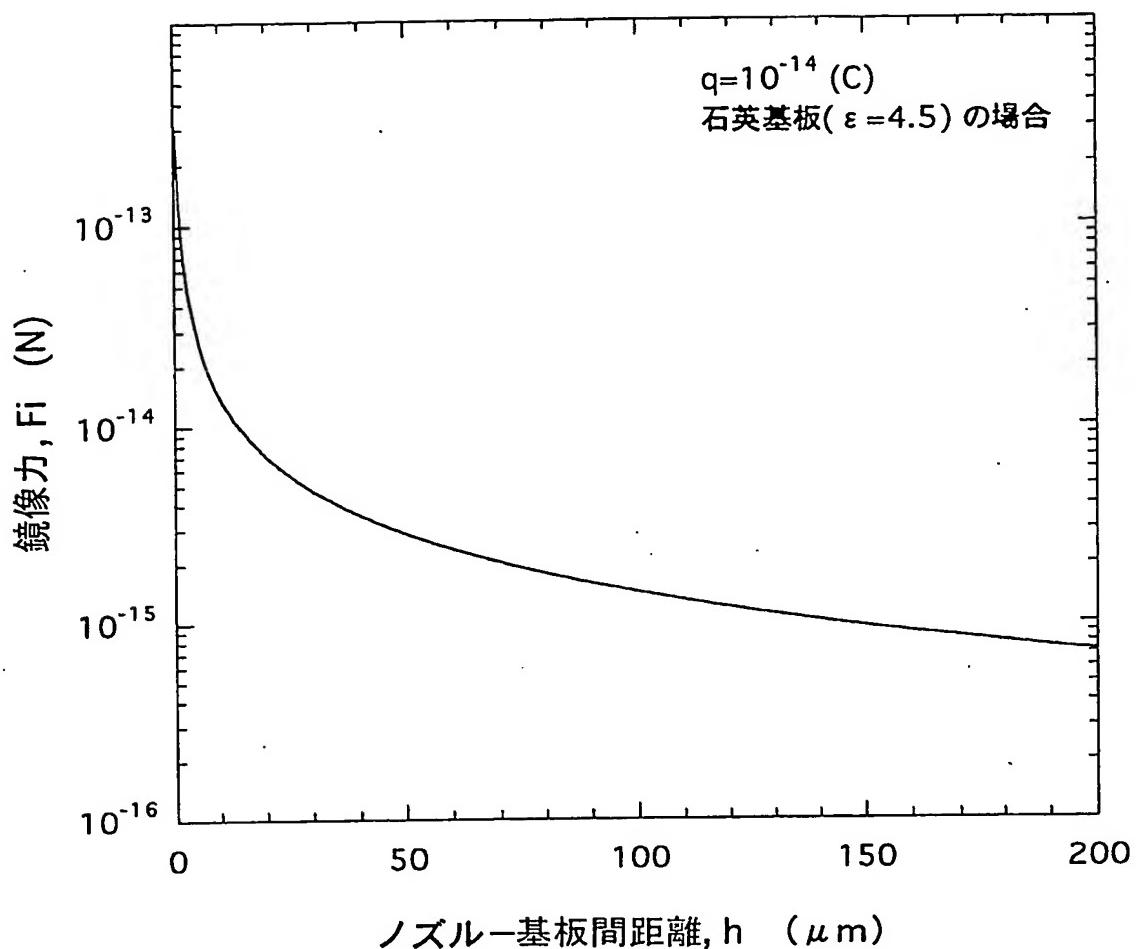
5/29
Fig. 5



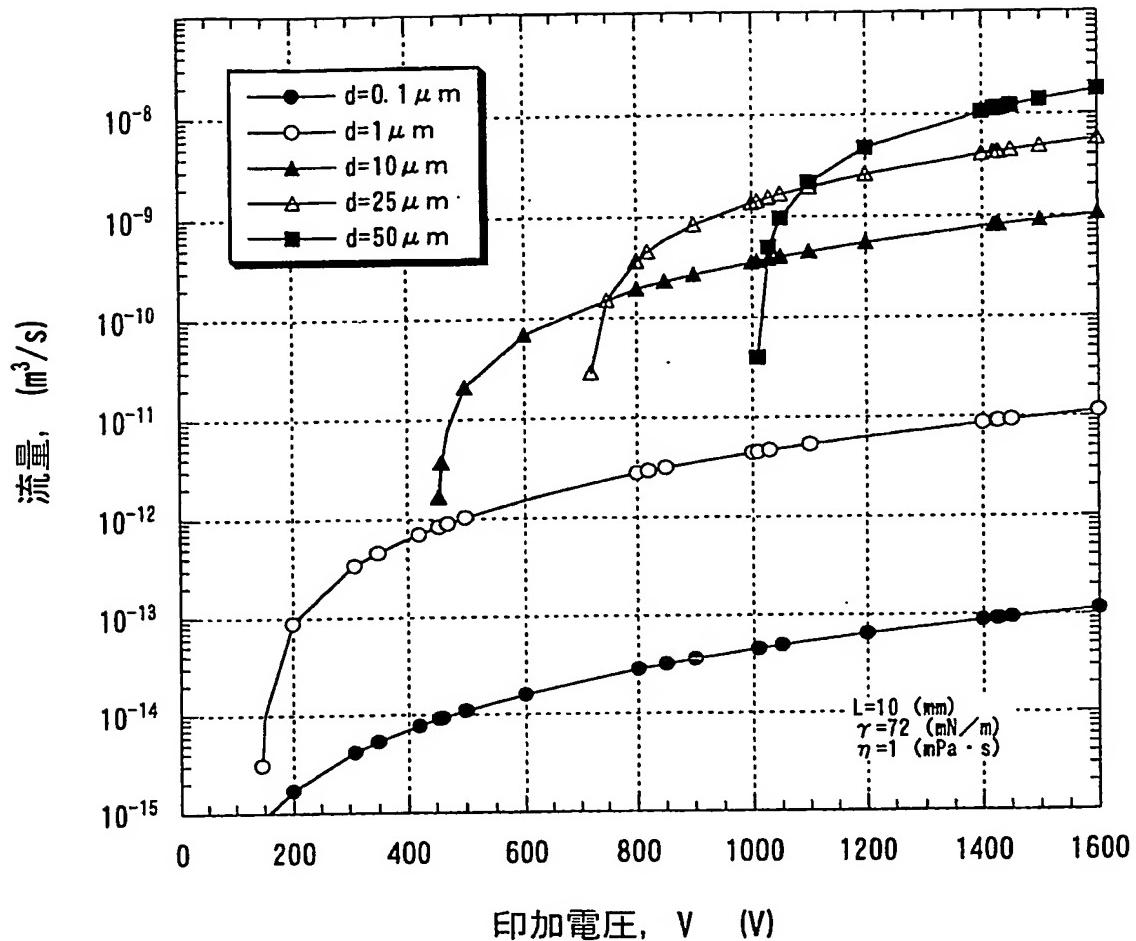
6/29
Fig. 6



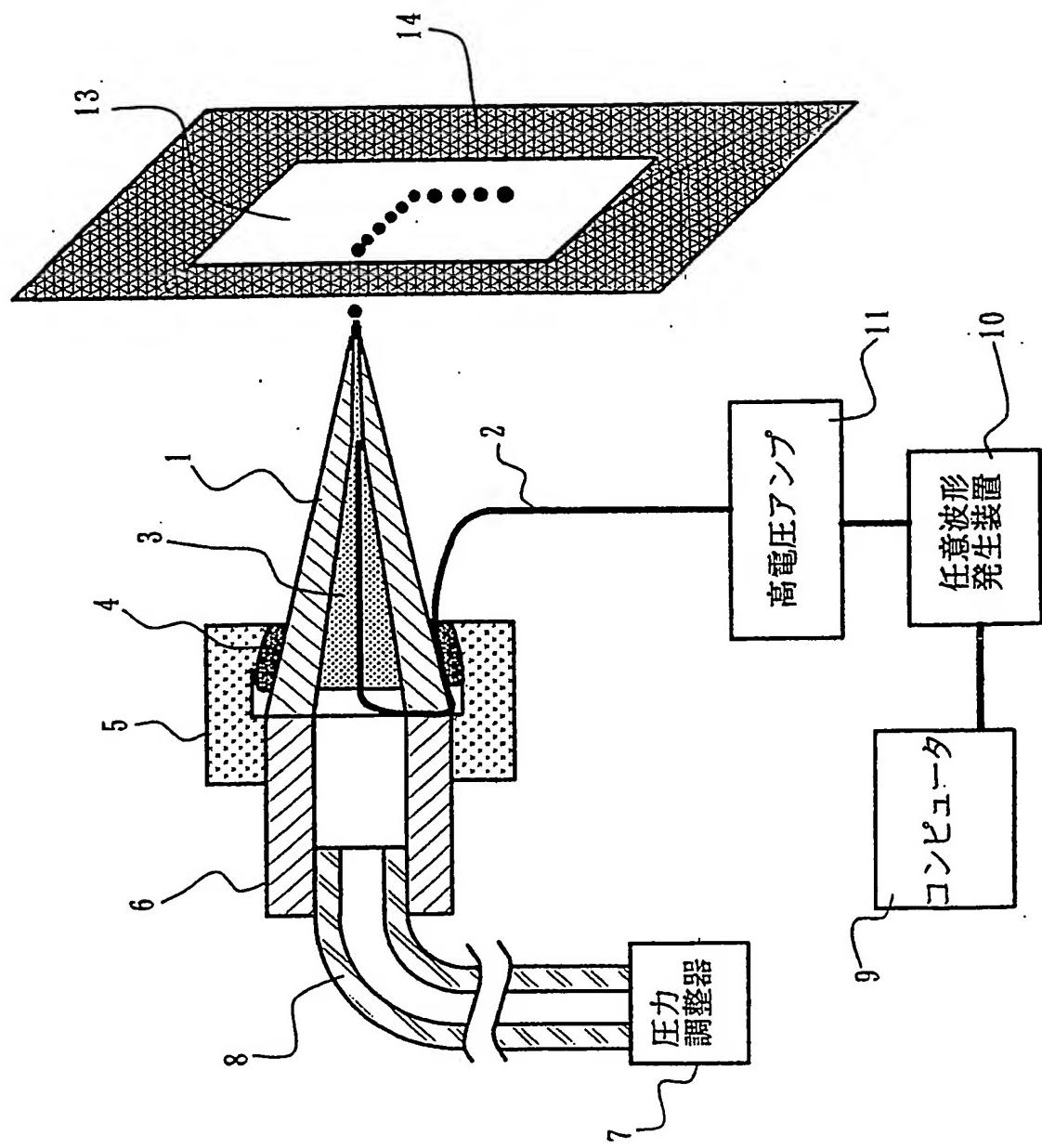
7/29
Fig. 7



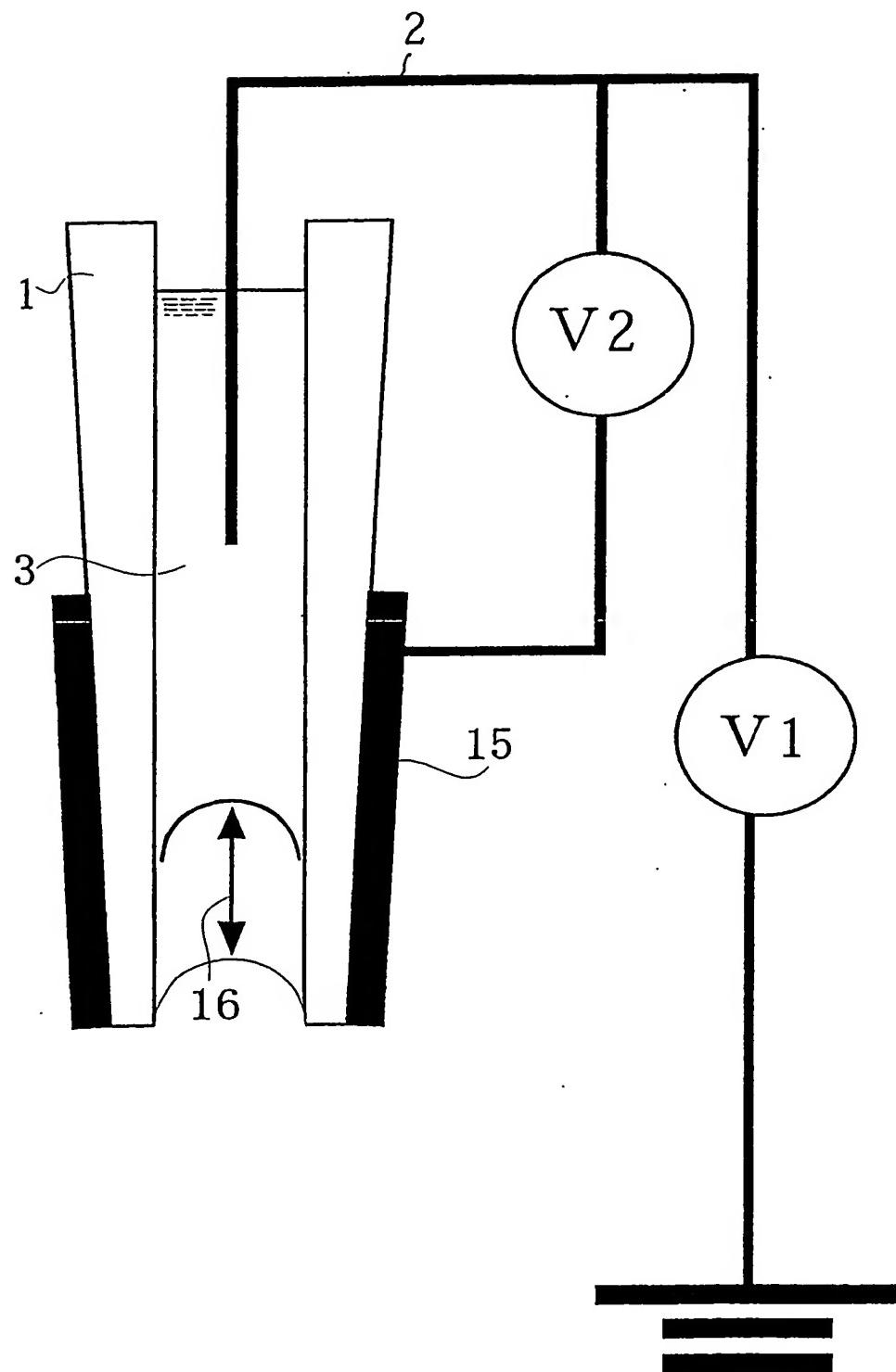
8/29
Fig. 8



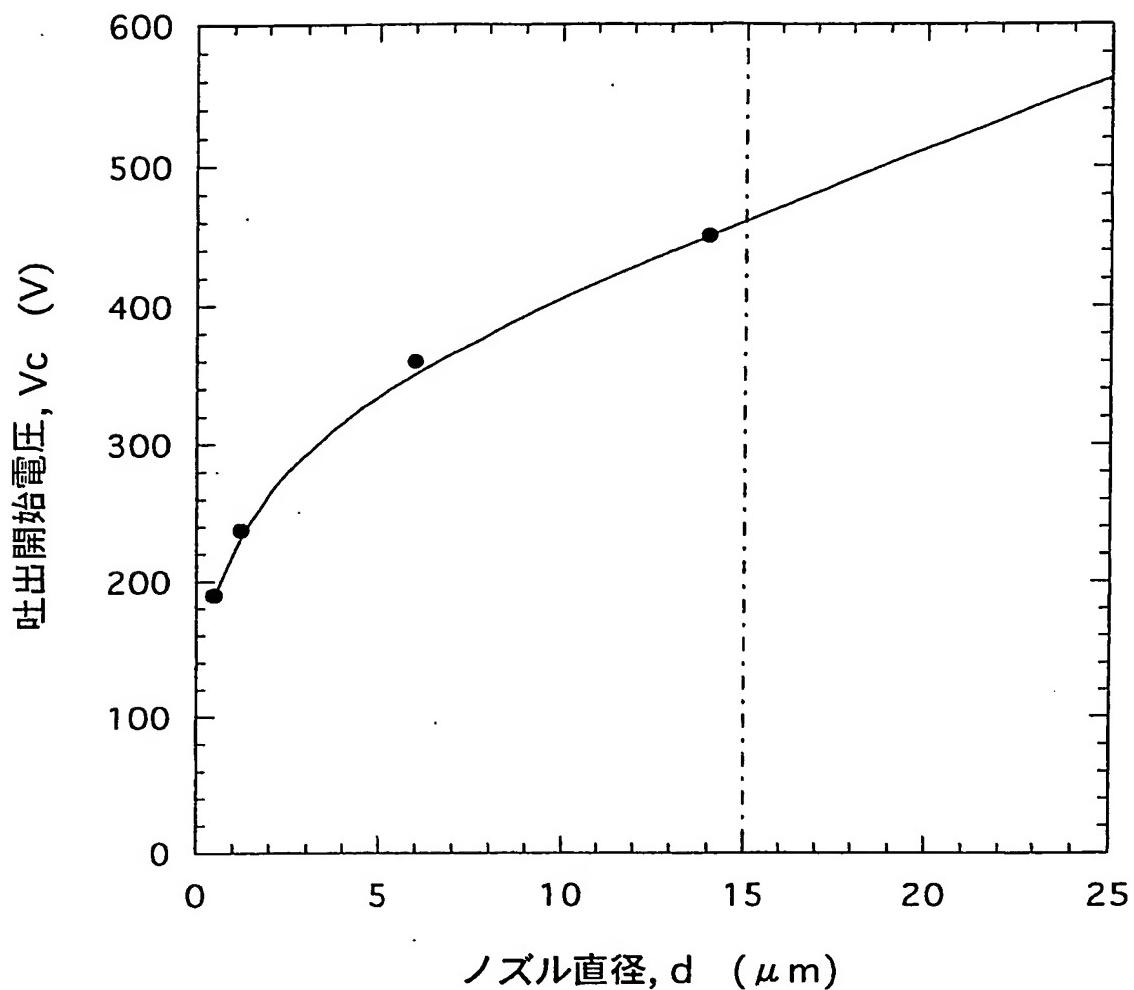
9/29
Fig. 9



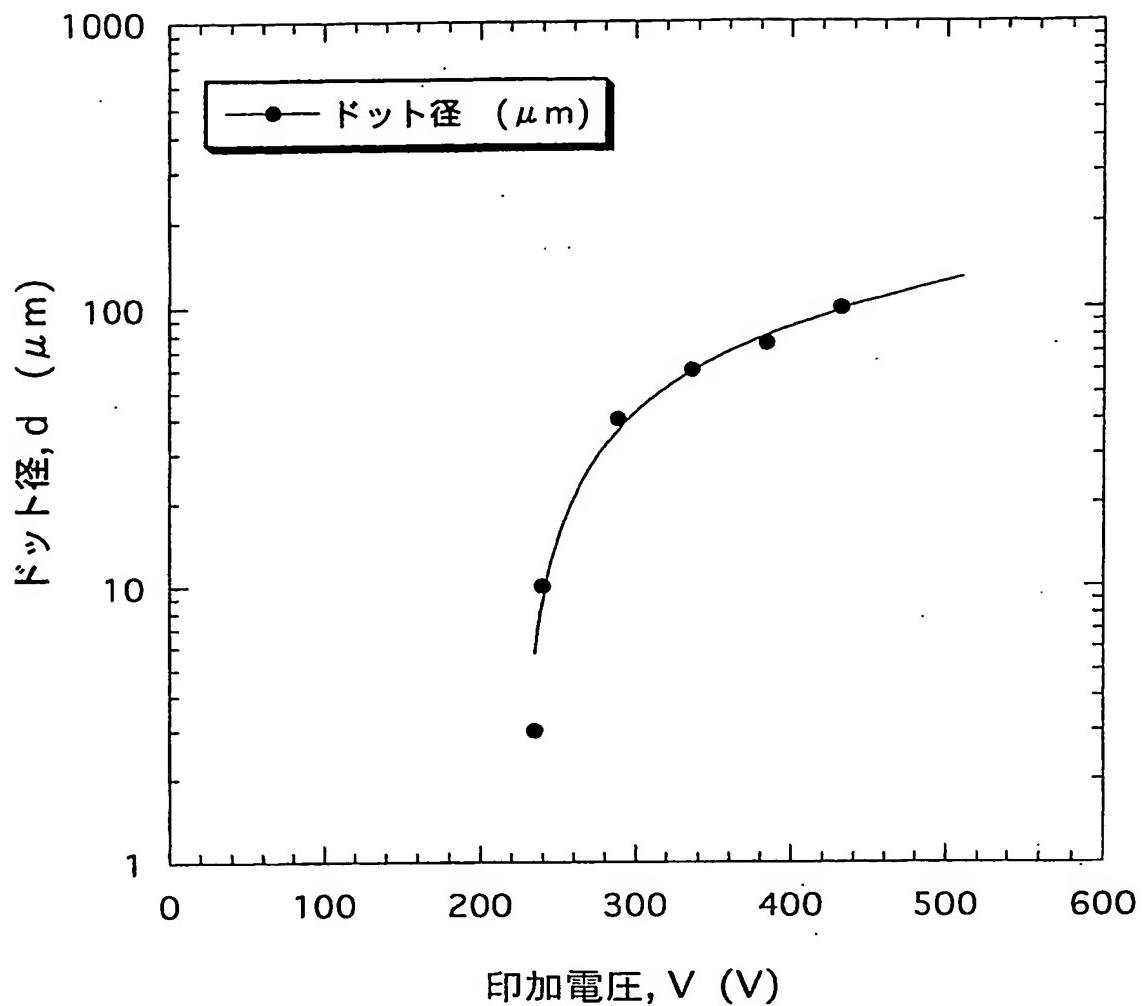
10/29
Fig. 10



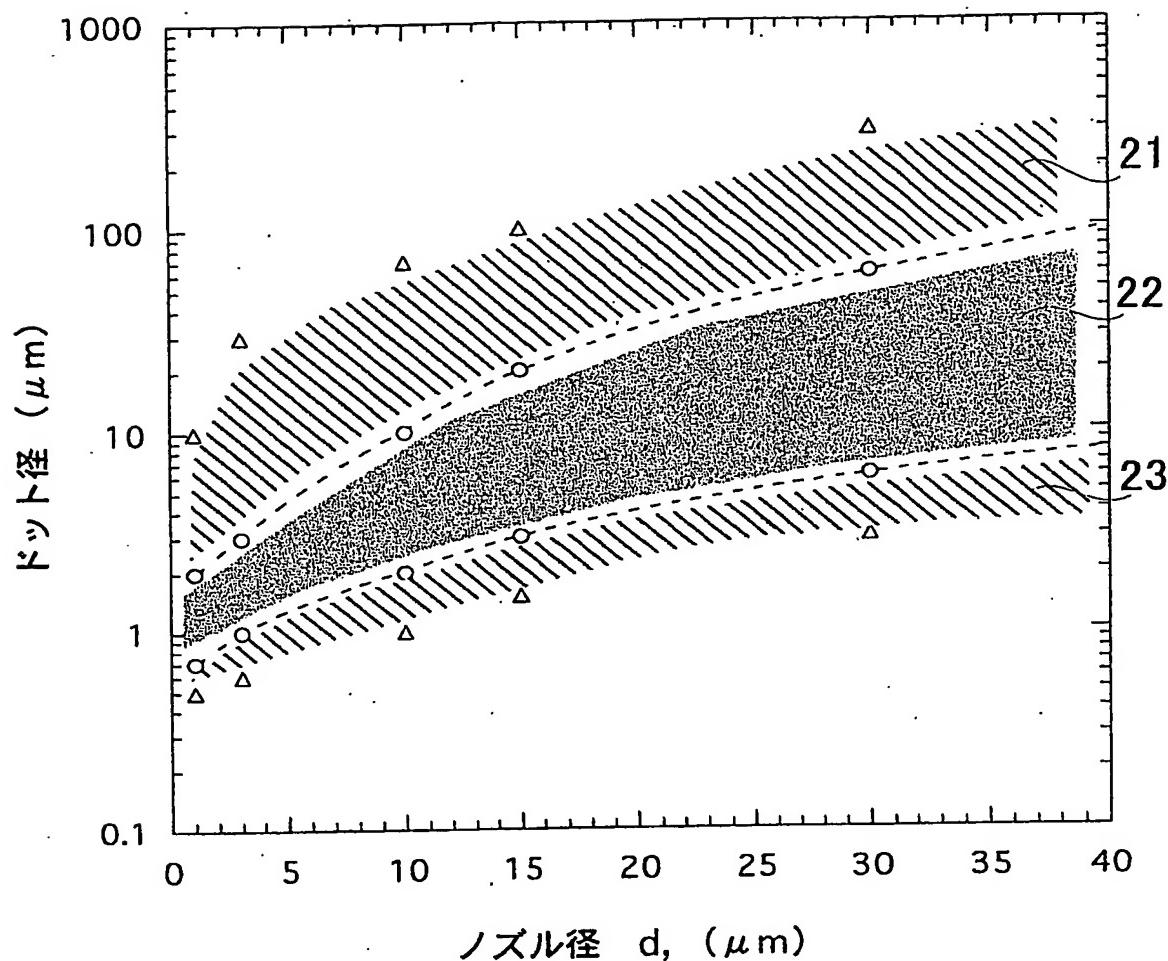
11/29
Fig. 11



12/29
Fig. 12



13/29
Fig. 13



14/29
Fig. 14

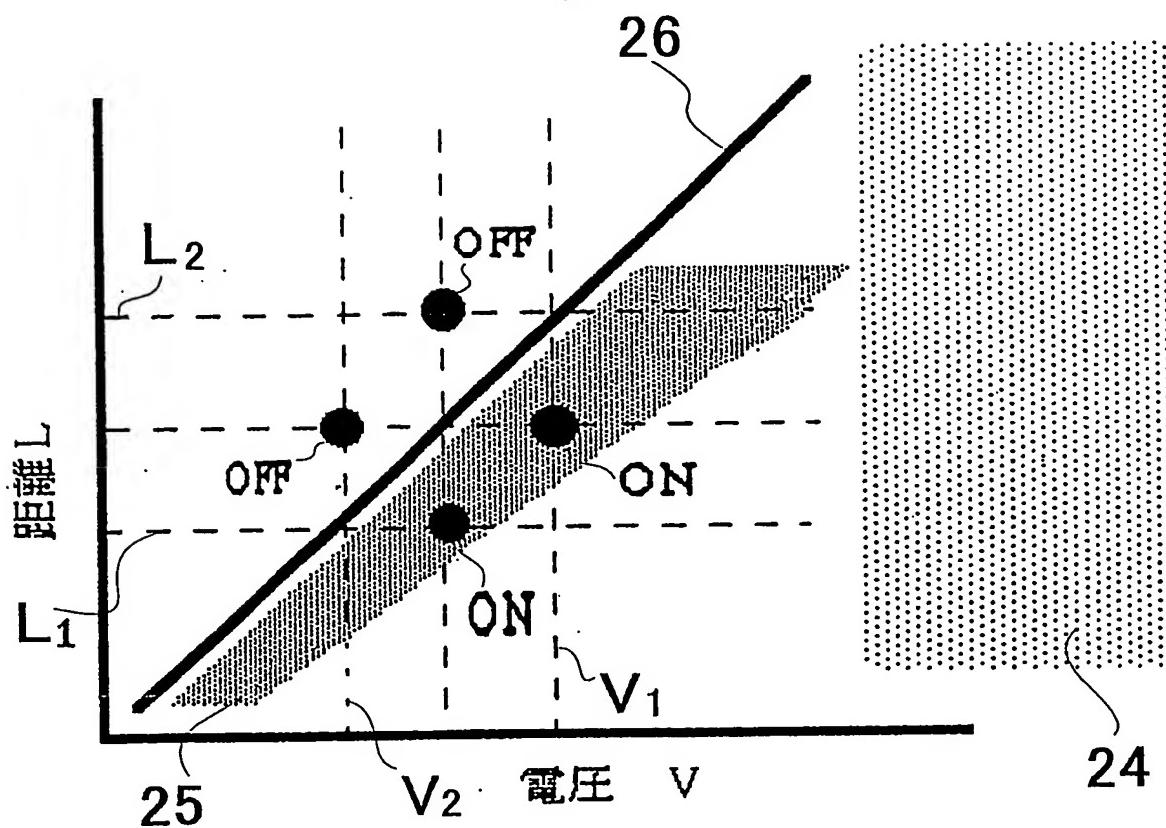
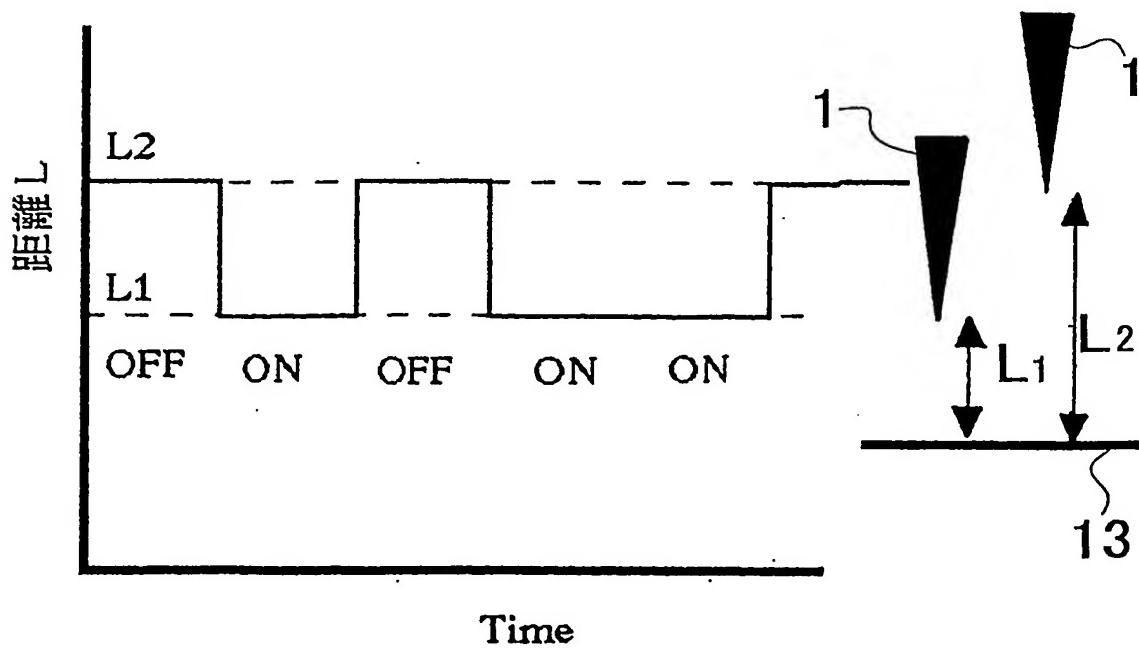
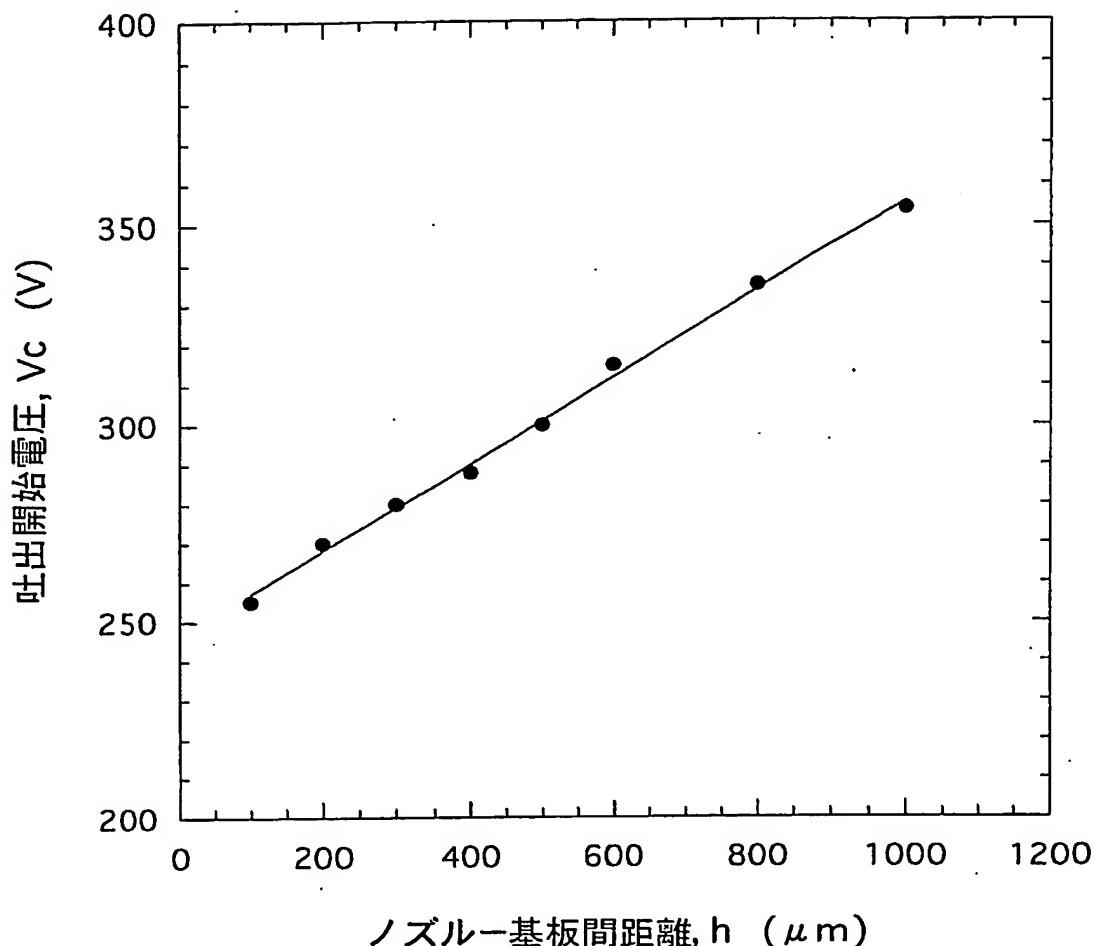


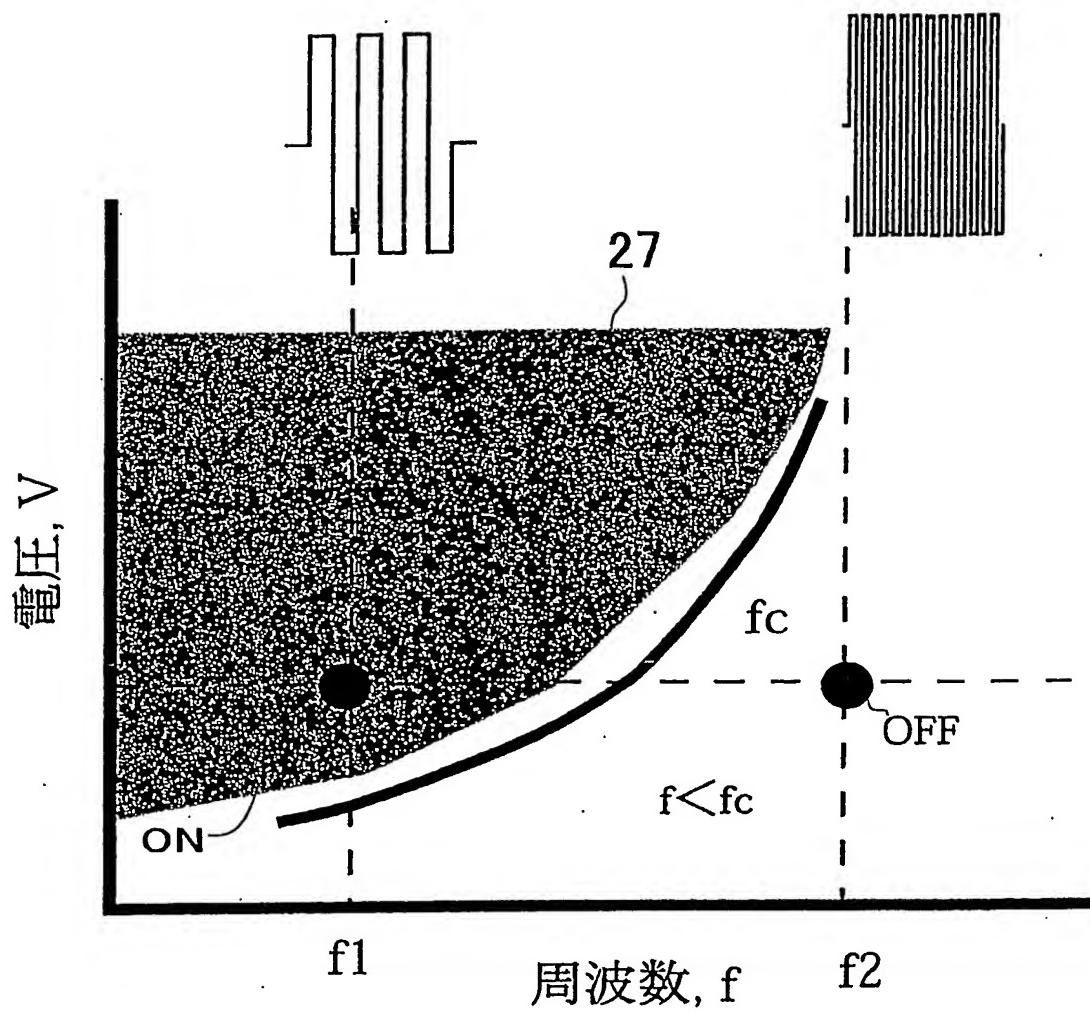
Fig. 15



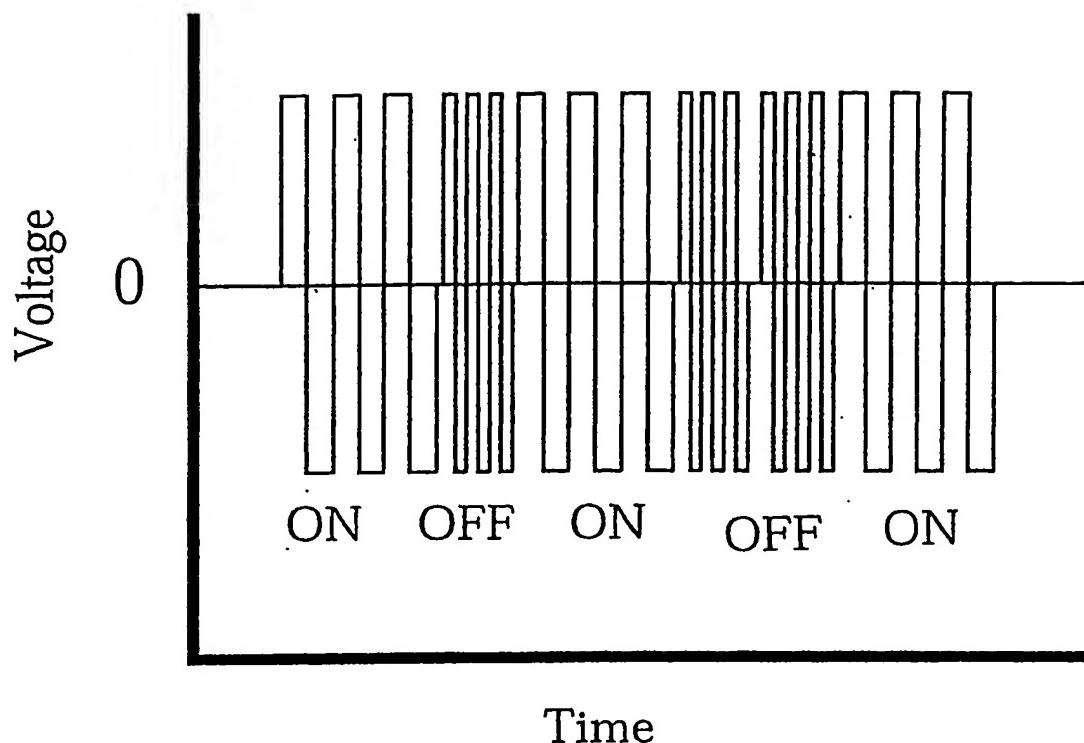
15/29
Fig. 16



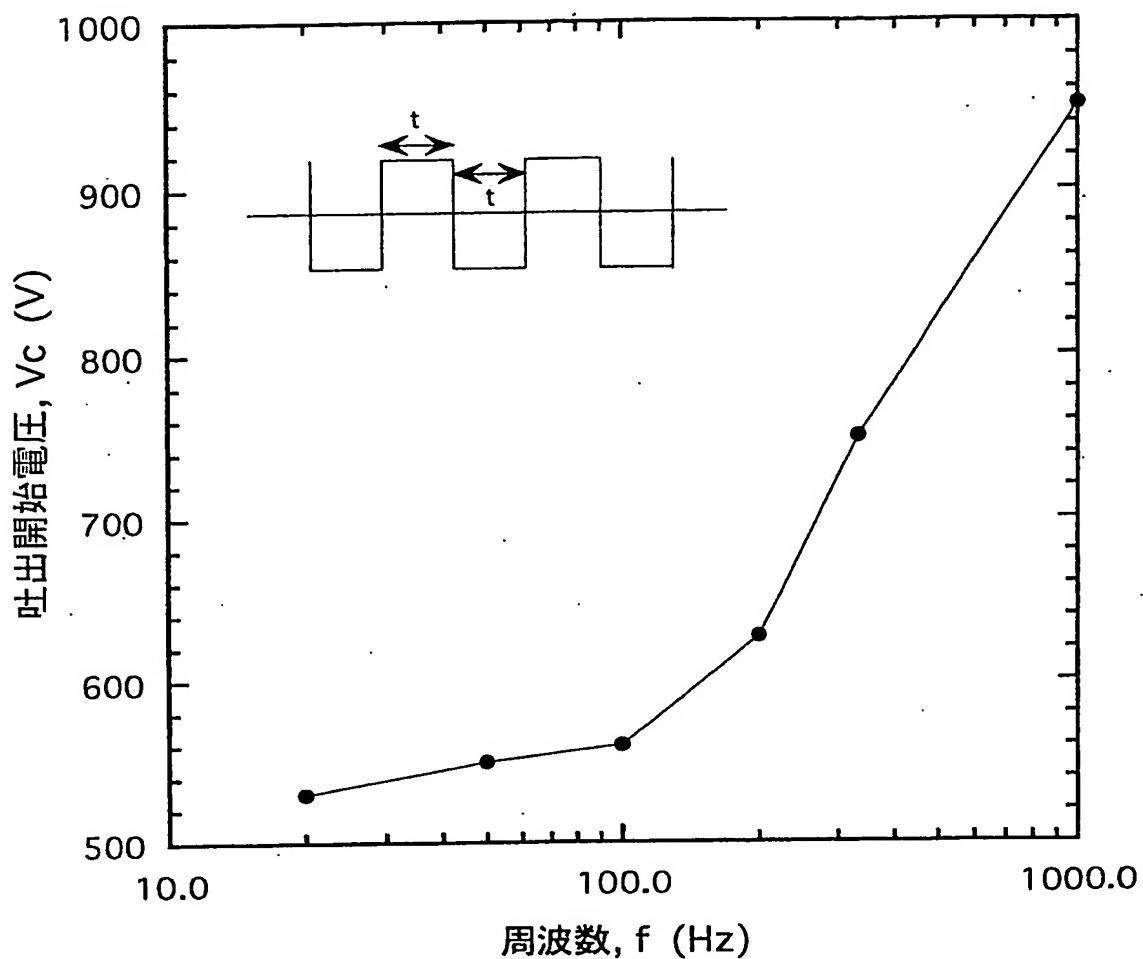
16/29
Fig. 17



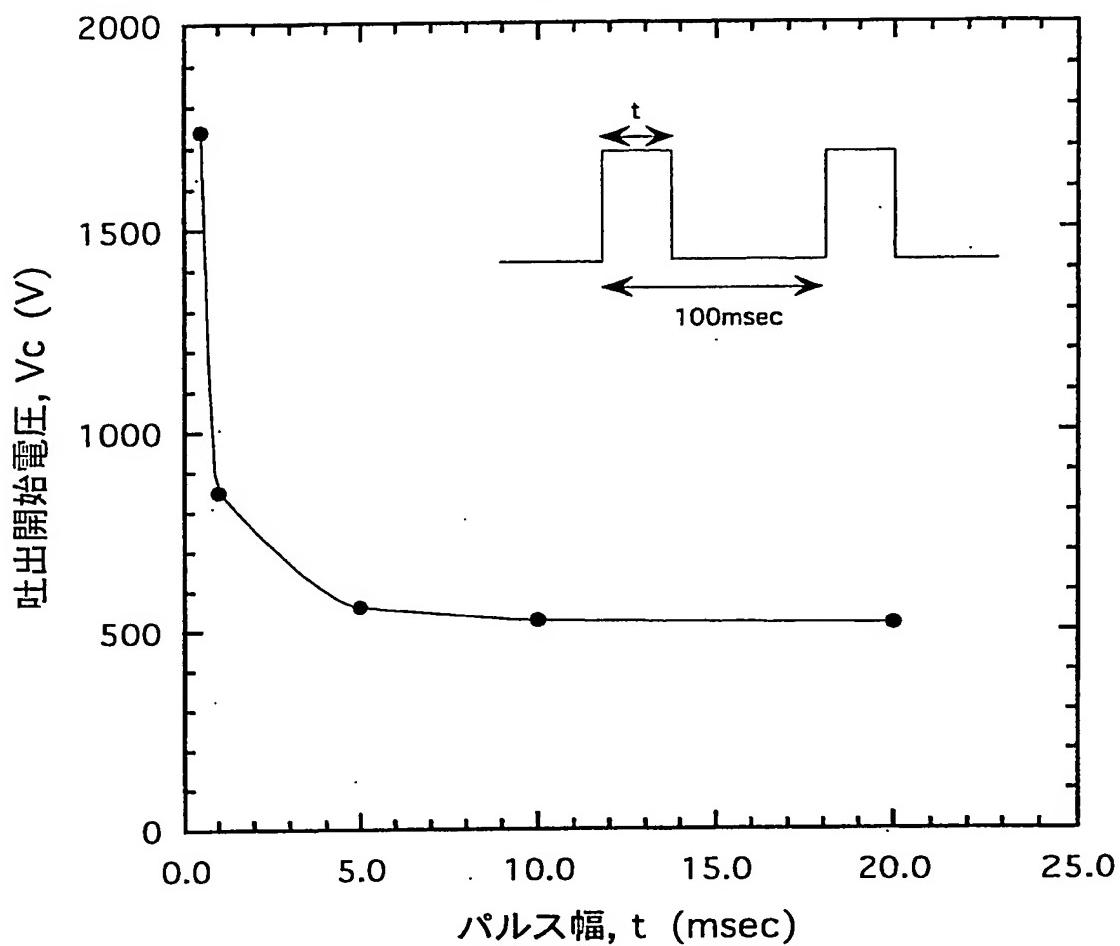
17/29
Fig. 18



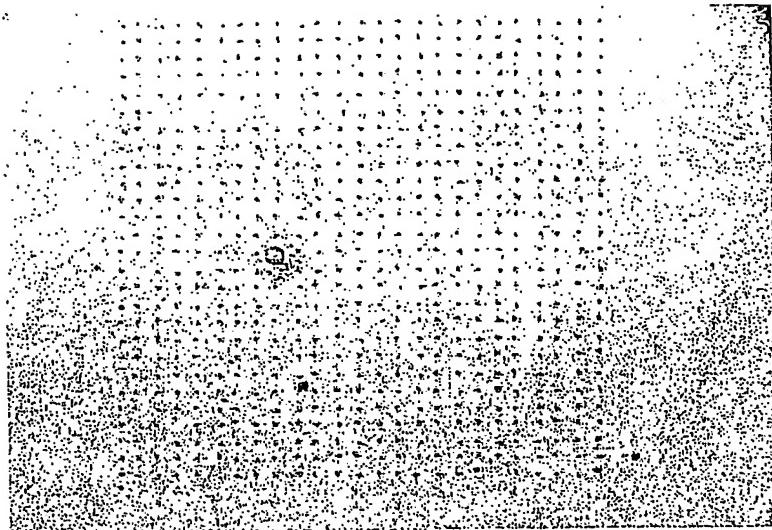
18/29
Fig. 19



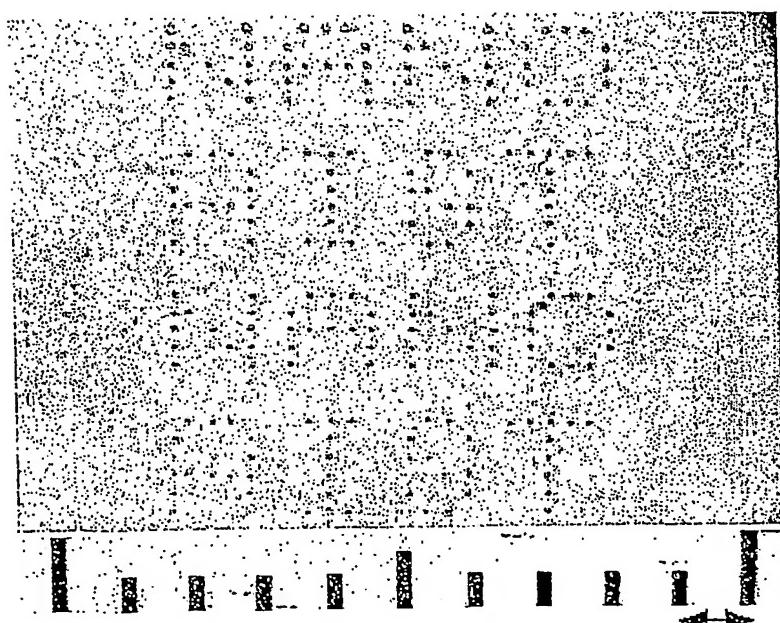
19/29
Fig. 20



20/29
Fig. 21



3 μm ピッチ



10 μm

21/29

Fig. 22

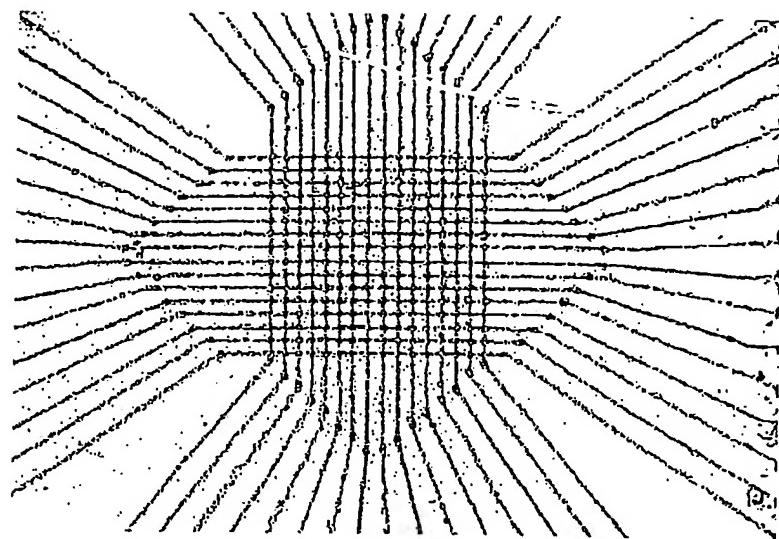
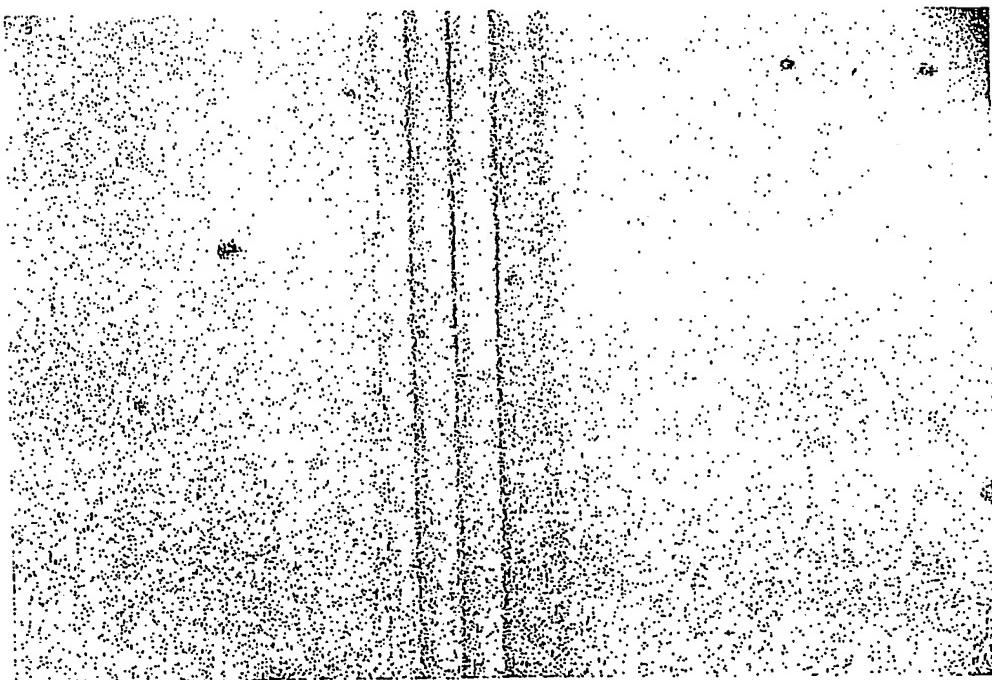
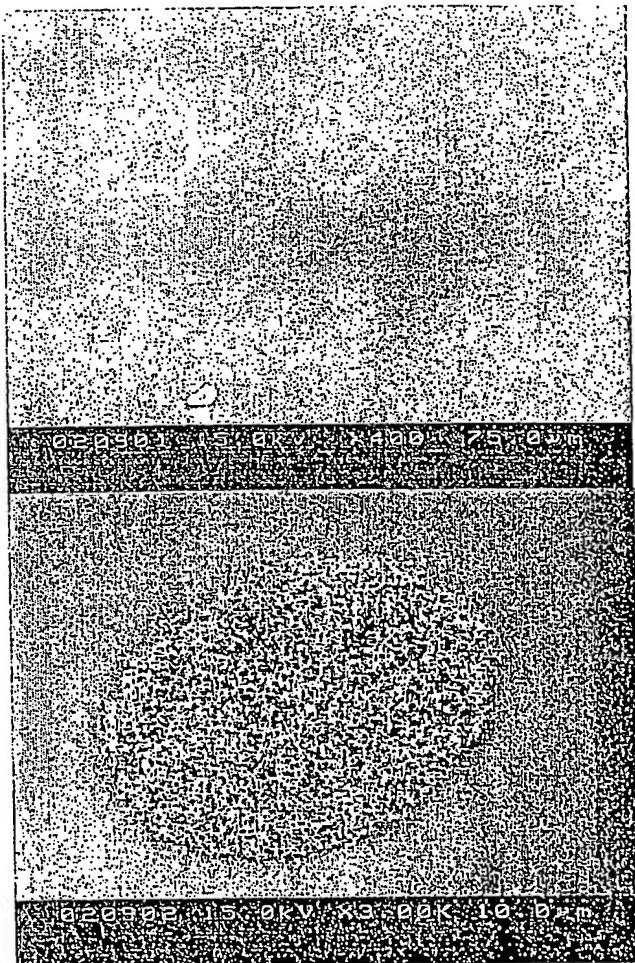


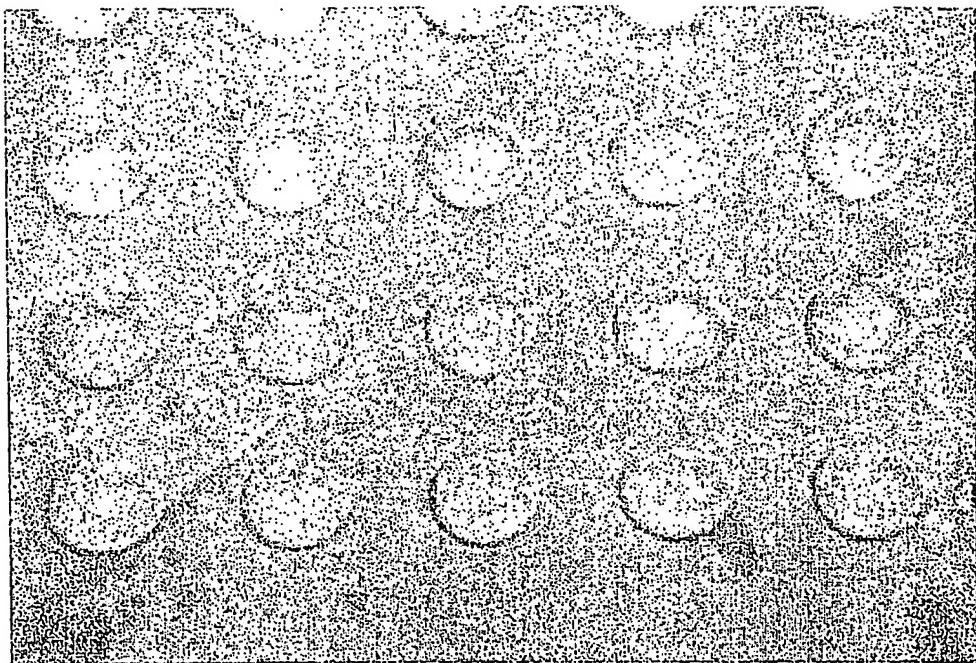
Fig. 23



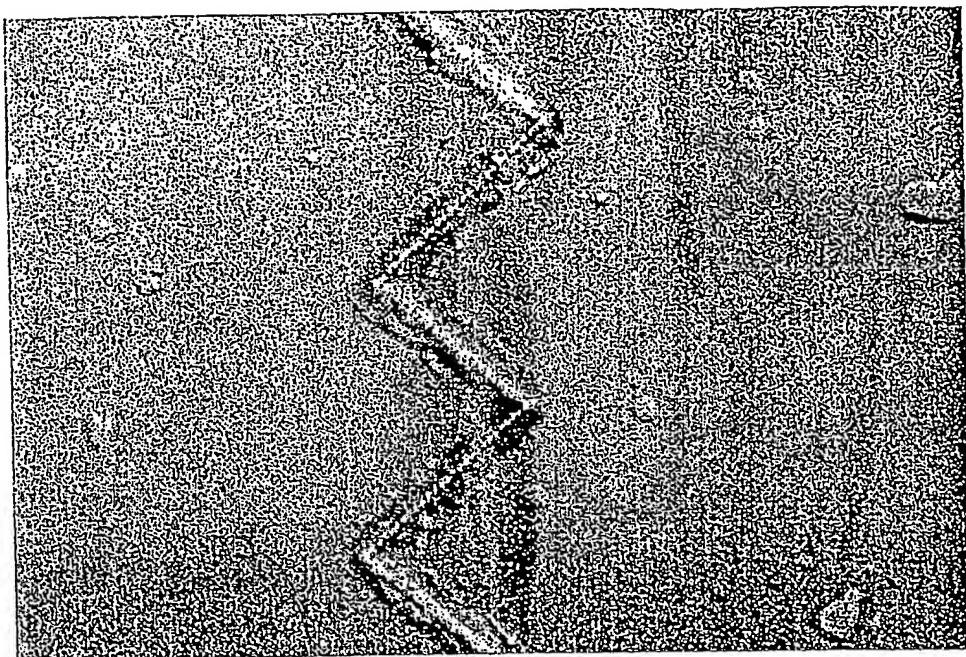
22/29
Fig. 24



23/29
Fig. 25



24/29
Fig. 26



25/29
Fig. 27 (a)

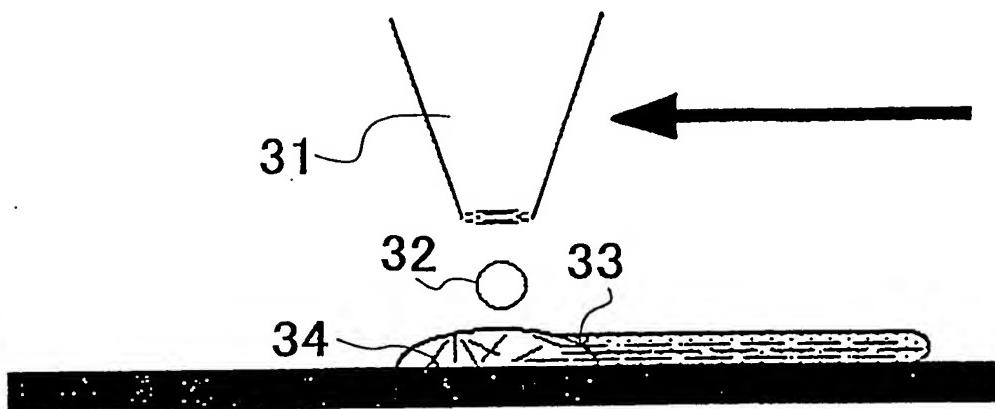
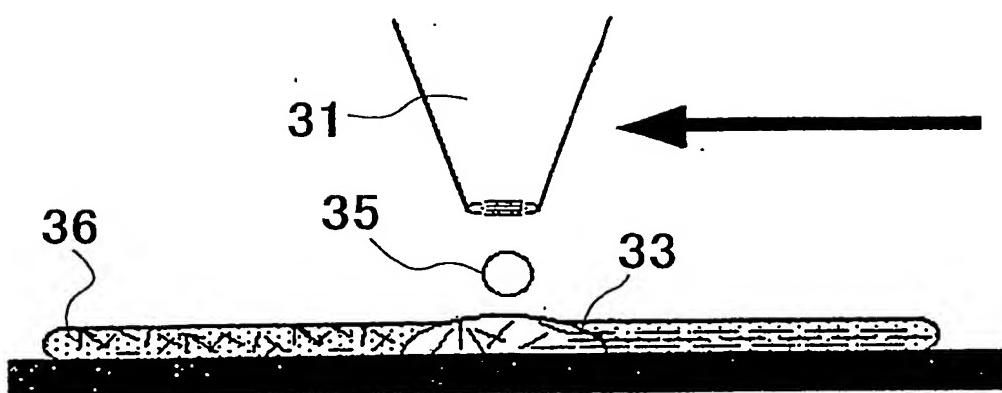


Fig. 27 (b)



26/29
Fig. 28

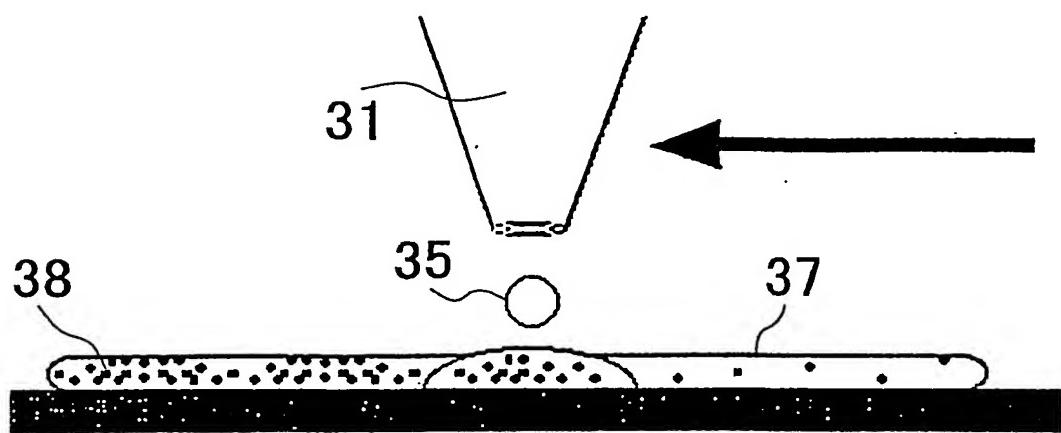
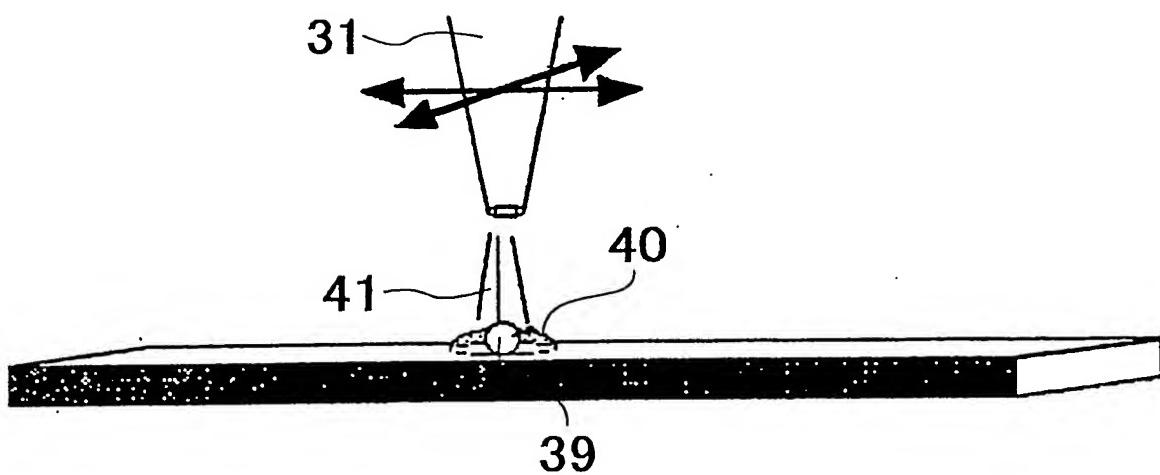


Fig. 29



27/29

Fig. 30 (a)

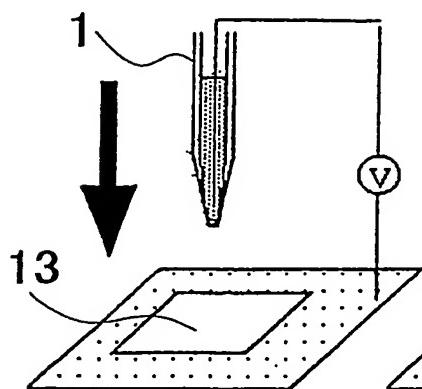


Fig. 30 (b)

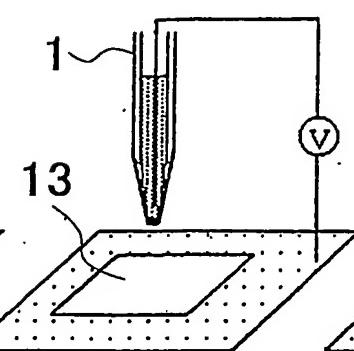


Fig. 30 (c)

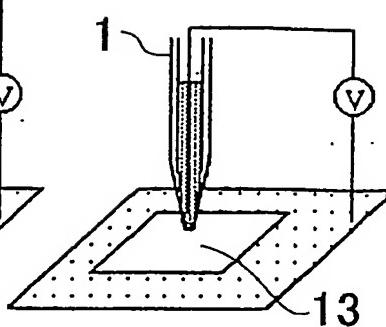


Fig. 30 (d)

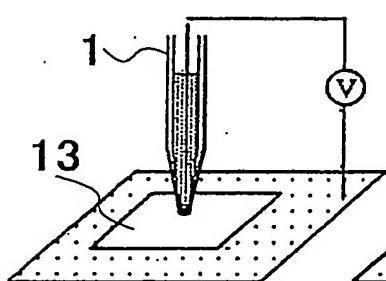


Fig. 30 (e)

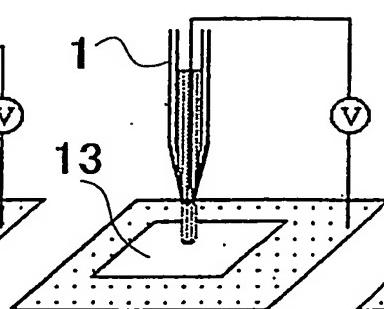


Fig. 30 (f)

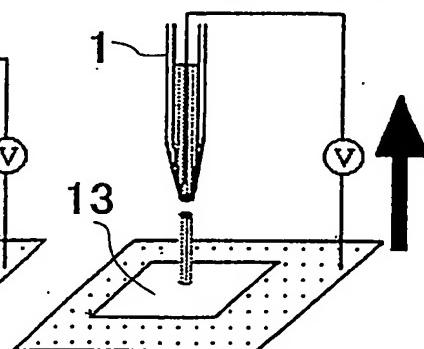
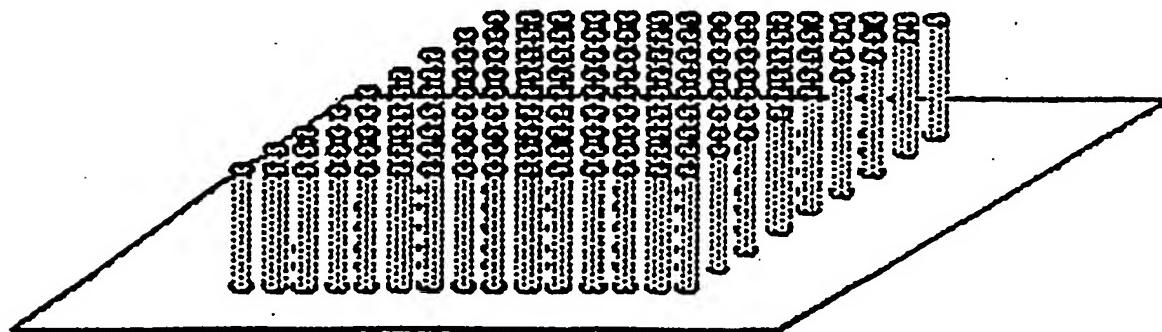
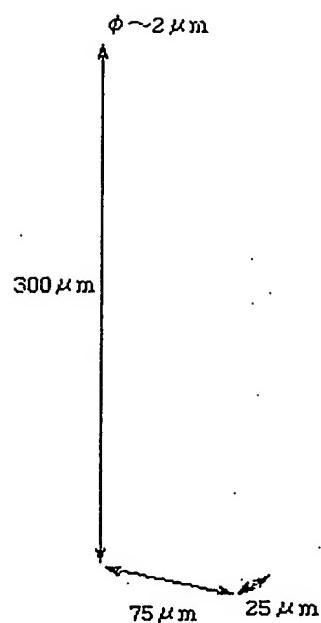


Fig. 30 (g)



28/29
Fig. 31



29/29

Fig. 32 (a)

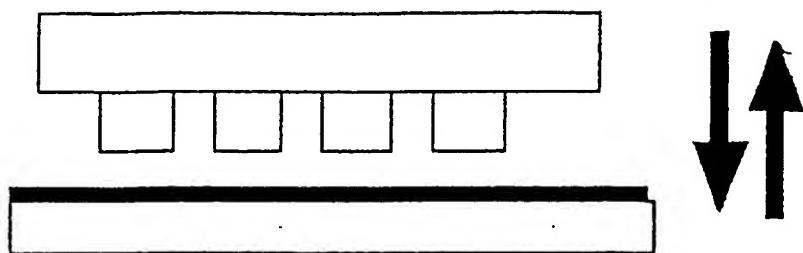


Fig. 32 (b)

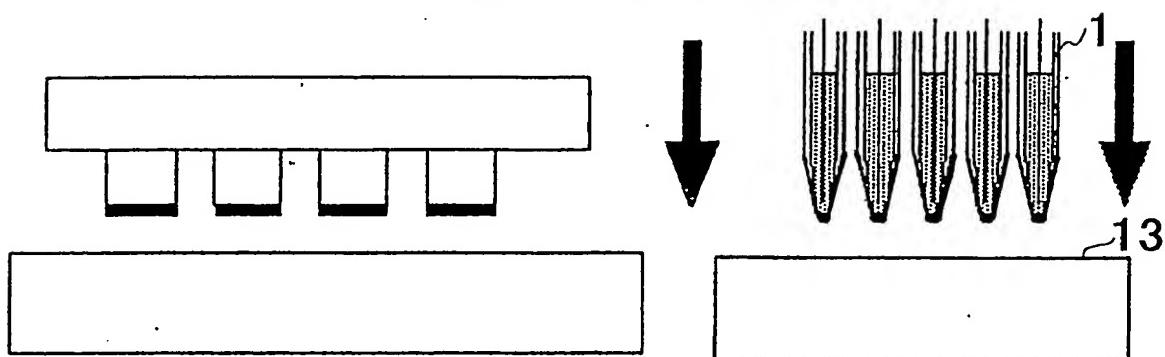
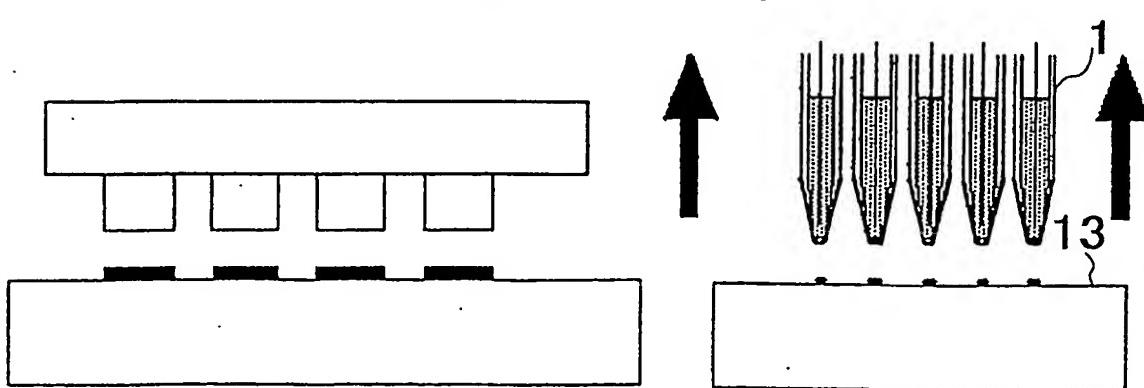


Fig. 32 (c)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/01873

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ B05B5/035, B05B5/08, B41J2/01

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ B05B5/035, B05B5/08, B41J2/01

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
 Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2001-38911 A (Hamamatsu Photonics Kabushiki Kaisha), 13 February, 2001 (13.02.01), Full text (Family: none)	1-3, 5-9, 13, 26-30, 35-37
Y	CD-ROM of the specification and drawings annexed to the request of Japanese Utility Model Application No. 67151/1992 (Laid-open No. 27652/1994) (Kureha Plastics Kabushiki Kaisha), 12 April, 1994 (12.04.94), Full text (Family: none)	4, 10-12, 14, 15, 17-22 16, 23-25, 31-34, 38
		4

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
09 June, 2003 (09.06.03)Date of mailing of the international search report
17 June, 2003 (17.06.03)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/01873

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2001-232798 A (Hitachi Koki Co., Ltd.), 28 August, 2001 (28.08.01), Full text (Family: none)	10-12,17-21
Y	JP 2001-239670 A (Noritsu Koki Co., Ltd.), 04 September, 2001 (04.09.01), Full text (Family: none)	14,15,22

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int. C1' B05B 5/035, B05B 5/08, B41J 2/01

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int. C1' B05B 5/035, B05B 5/08, B41J 2/01

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 2001-38911 A (浜松ホトニクス株式会社) 20 01. 02. 13 全文 (ファミリーなし)	1-3, 5-9, 13, 26-30, 35-37
Y		4, 10-12, 14, 15, 17-22
A		16, 23-25, 31-34, 38

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

09. 06. 03

国際調査報告の発送日

17.06.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

大内 俊彦

3F

9824

印

電話番号 03-3581-1101 内線 3351

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	日本国実用新案登録出願 4-67151号 (日本国実用新案登録出願公開 6-27652号) の願書に添付した明細書及び図面の内容を記録した CD-ROM (呉羽プラスチックス株式会社) 1994. 04. 12 全文 (ファミリーなし)	4
Y	J P 2001-232798 A (日立工機株式会社) 2001. 08. 28 全文 (ファミリーなし)	10-12, 17-21
Y	J P 2001-239670 A (ノーリツ鋼機株式会社) 2001. 09. 04 全文 (ファミリーなし)	14, 15, 22

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.